

Synthesen neuer λ^5 -Phosphorine mit
funktionellen Gruppen an C-4

Darstellung und spektroskopische Untersuch-
ungen von π -Komplexen der λ^5 -Phosphorine

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

MANFRED LÜCKOFF
aus Sinn/Hessen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Synthesen neuer λ^5 -Phosphorine mit
funktionellen Gruppen an C-4

Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von π -Komplexen der λ^5 -Phosphorine

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

MANFRED LÜCKOFF

aus Sinn/Hessen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 22.4.1977

Tag der mündlichen Prüfung am: 4.5.1977

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Ch. Reichardt

Meinen Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Man is not born
to solve the problem of the universe,
but to find out what he has to do;
and to restrain himself within the limits
of his comprehension

J.W.Goethe
(entnommen: Chemistry
50/1 (1977))

In Christus
liegen verborgen
alle Schätze der Weisheit
und der Erkenntnis

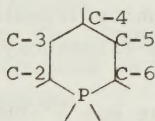
Kolosser 2,3

Hinweise:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Hochgestellte arabische Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Folgende Bezeichnungen und Symbole werden verwendet:



= t.-Butyl



= Phenyl

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:
Lit. 32) und 70)

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL

1.	Einleitung	1
2.	Elektrophile Substitutionsreaktionen an C-4 von λ^5 -Phosphorin-Derivaten	3
3.	Reduktion der 4-Arylazo-1.1-dimethoxy-2.6- diphenyl- λ^5 -phosphorine	5
4.	Versuche zur nucleophilen Substitution an C-4	7
5.	Reaktionen von <u>12</u> mit Mineralsäuren	8
5.1.	Versuche zur Hydrolyse von <u>12</u>	8
5.2.	Umsetzung mit Salzsäure	9
5.3.	Umsetzung mit Schwefelsäure	11
6.1.	Alkylierung des Phosphinsäureesters <u>18</u>	12
6.2.	Darstellung des 1.1.4-Trimethoxy-2.6-diphe- nyl- λ^5 -phosphorin <u>20</u>	12
7.	Metallcarbonylkomplexe mit λ^5 -Phosphorinen als dreizählige Liganden	15
7.1.	Darstellung von λ^5 -Phosphorin-metall(0)- carbonylkomplexen	15
7.1.1.	π -Komplexe von 2.4.6-Aryl-(alkyl)-1.1-di- methoxy- λ^5 -phosphorine	16
7.1.1.1.	Physikalische Eigenschaften	17
7.1.1.2.	Konstitutionsbeweis der in 7.1.1. darge- stellten Produkte	18
7.1.1.3.	Röntgenstrukturanalyse von <u>22</u>	20
7.1.2.	π -Komplexe von 1.1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorinen mit Stickstoffsubstituenten an C-4	21
7.1.3.	π -Komplexe von 1.1-Difluor-2.4.6-aryl- (alkyl)- λ^5 -phosphorinen	23
7.1.4.	π -Komplexe des 1.1-Bis-(diethylamino)-2.4.6- triphenyl- λ^5 -phosphorin <u>36</u>	26
7.2.1.	Vergleich und Auswertung des spektroskopi- schen Materials	29
7.2.1.1.	^1H -NMR-Spektren	29

7.2.1.2.	^{13}C - und ^{31}P -Spektren	33
7.2.1.3.	IR-Spektren	38
7.2.1.4.	Röntgenstrukturanalysen	41
7.2.1.5.	Resümee der spektroskopischen und struktur- analytischen Betrachtungen	44
8.	Reaktionen an λ^5 -Phosphorinkomplexen	45
8.1.	Versuch der Hydridabspaltung von <u>25</u>	45
8.2.	Nucleophile Substitution am Phosphor	46
8.3.	Reaktionen an funktionellen Gruppen des λ^5 -Phosphorinliganden	46
9.	Zusammenfassung	47
EXPERIMENTELLER TEIL		48
1.	Vorbemerkungen	48
2.	Reinigung der Lösungsmittel	49
3.	Chromatographie an Kieselgel	49
4.	Pyryliumsalze	49
5.	λ^3 -Phosphorine	49
6.	λ^5 -Phosphorine	50
6.1.	4-tert-Butyl-1.1-difluor-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin <u>34</u>	50
6.2.	4-tert-Butyl-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin <u>25</u>	51
7.	λ^5 -Phosphorinyl-(4)-aryl-carbeniumsalz	52
8.	1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phenylazo- λ^5 -phosphorin <u>5</u>	52
9.	Reduktion des Arylazo- λ^5 -phosphorins <u>5</u>	53
9.1.	4-Acetamino-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin <u>12</u>	53
9.2.	Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phthalimino- λ^5 - phosphorin <u>13</u>	54
10.	Umsetzung von <u>12</u> mit Mineralsäuren	54
10.1.	Reaktion von <u>12</u> mit Salzsäure	54
10.2.	Reaktion von <u>12</u> mit Schwefelsäure	55
11.	Oxidation von <u>18</u> mit Selendioxyd	56

12.	Alkylierung von <u>18</u>	56
13.	Darstellung der Tricarbonyl-metall(0)- λ^5 - phosphorin-Komplexe	57
	Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der λ^5 -Phosphorin-Komplexe	57
13.1.	(1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)- tricarbonyl-chrom(0) <u>22</u>	58
13.2.	(1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)- tricarbonyl-molybdän(0) <u>27</u>	59
13.3.	(1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)- tricarbonyl-wolfram(0) <u>28</u>	59
13.4.	(1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)- tricarbonyl-chrom(0) <u>22</u>	60
13.5.	(1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>23</u>	60
13.6.	(4-Benzyl-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>24</u>	61
13.7.	(4-tert-Butyl-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>26</u>	62
13.8	(4-Acetamino-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>29</u>	63
13.9	(1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phthalimino- λ^5 -phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>30</u>	63
13.10.	(1.1-Dimethoxy-4-phenylazo-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>31</u>	64
13.11.	(1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)- tricarbonyl-chrom(0) <u>33</u>	65
13.12.	(4-tert-Butyl-1.1-difluor-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) <u>35</u>	65
13.13.	Umsetzung des 1.1-Bis-(diethylamino)-2.4.6- triphenyl- λ^5 -phosphorins <u>36</u> mit Tris-(aceto- nitril)-tricarbonyl-chrom(0)	66

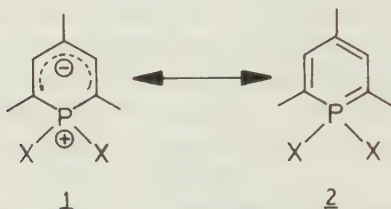
1. Einleitung

Mit der Synthese des 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins gelang es 1966 G.Märkl¹⁾ erstmals, ein Derivat des lange gesuchten Heterocyclus mit einem P-Atom anstatt einem N-Atom bzw. einer C-H-Gruppe herzustellen, der ähnlich wie Derivate des Pyridins oder Benzols "aromatische" Eigenschaften besitzen sollte. Nach Berechnungen von A.Schweig²⁾ sollte es sich um einen elektronenreichen 6 π -Aromaten handeln, bei dem trotz des relativ großen P-C-Abstandes von 1.74 bis 1.75 Å^{3,4)} die π -Elektronen über den Phosphor und die fünf C-Atome delokalisiert sind. Durch chemische Reaktionen läßt sich der aromatische Charakter der in 2,4- und 6-Stellung substituierten λ^3 -Phosphorine nicht nachweisen, da sich hierbei stets das Phosphoratom als reaktionsfähigste Stelle an der Umsetzung beteiligt. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse beim unsubstituierten λ^3 -Phosphorin, das A.Ashe⁵⁾ 1971 synthetisieren konnte. Dieses ist so reaktionsfähig, daß nur in Ausnahmefällen einheitliche Produkte isoliert werden konnten.

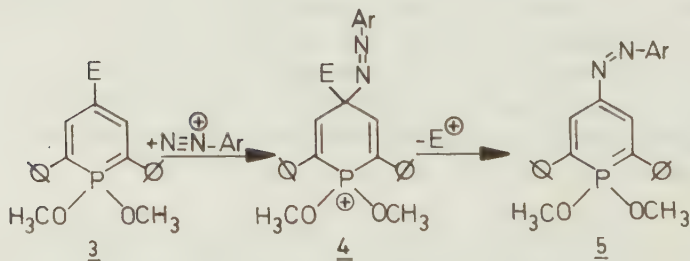
Einen wichtigen chemischen Beweis für die 6 π -Aromatizität der 2.4.6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorine fanden H.Nöth und J.Deberitz⁶⁾, denen es gelang, Chrom- und Molybdäntricarbonyl an 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin komplex zu binden. Die von H.Vahrenkamp⁷⁾ ermittelte Röntgenstruktur beweist, daß es sich um einen analogen Verbindungstyp handelt, wie er auch aus Picolin⁸⁾ oder fünfgliedrigen 6 π -Heterocyclen⁹⁻¹¹⁾ gewonnen wird.

Es war das Ziel meiner Arbeit, ausgehend von trisubstituierten 1.1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinen, zu untersuchen, ob und in welchem Umfang sich mit dieser Verbindungsklasse chemische Reaktionen durchführen lassen, die solchen von aromatischen Verbindungen ähnlich sind. Die bis-

herigen Ergebnisse aus dem Arbeitskreis von K. Dimroth sprechen dafür, daß sich diese λ^5 -Phosphorine zwar als cyclische delokalisierte Ylide 1 beschreiben lassen, chemisch jedoch eher wie 6 π -delokalisierte, elektronenreiche Aromaten 2 verhalten.



So gelang es W. Schäfer¹²⁾ λ^5 -Phosphorine, die an C-4 eine geeignete elektrofuge Gruppe besitzen, nach dem Schema einer elektrophilen Substitution, in 4-Arylazo- λ^5 -phosphorine zu überführen. Die hierbei zu erwartende Additionsverbindung 4 konnte nicht isoliert werden. Sie spaltet ähnlich wie bei anderen elektrophilen Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen die elektrofuge Gruppe E leicht als Kation unter Rückbildung des 6 π -Systems ab:

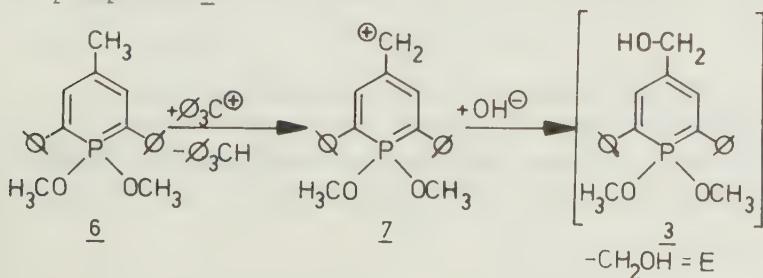


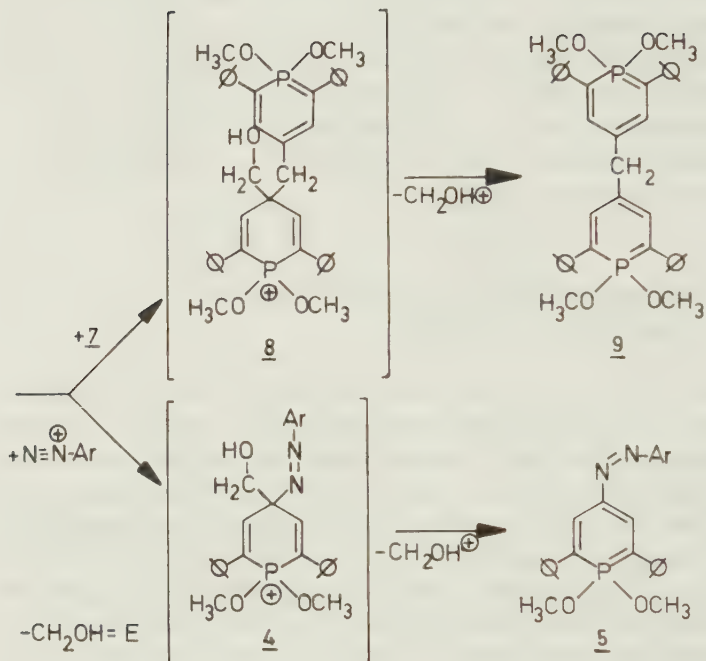
Reaktionsschema 1

Diese Reaktion bildete den Ausgangspunkt für meine Arbeiten. Ihnen lag der Plan zugrunde, durch reduzierende Spaltung der Arylazogruppe ein λ^5 -Phosphorin mit einer NH_2 -Gruppe an C-4 zu erhalten, die dann mit salpetriger Säure in eine Diazoniumgruppe überführt werden sollte. Daraus sollten schließlich nach den aus der aromatischen Chemie lange bekannten Methoden weitere λ^5 -Phosphorine mit anderen, vorwiegend Heteroatome enthaltenden Resten (insbesondere -OH bzw. -OR) hergestellt werden.

2. Elektrophile Substitutionsreaktionen an C-4 von λ^5 -Phosphorin-Derivaten

Bei der in der Einleitung erwähnten elektrophilen Substitution von λ^5 -Phosphorinen wurden bereits von W.Schäfer verschiedene elektrofuge Gruppen verwendet. Am häufigsten verwendet wurde die CH_2OH -Gruppe, die als Formaldehyd-kation abgespalten wird. Die Reaktion wurde zufällig von W.Schäfer¹³⁾ entdeckt, dem es gelang, aus 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 6 mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat ein Hydridion abzuspalten, wobei das kristallisierte, beständige Carbeniumsalz 7 entstand. Wenn man dieses mit wasserhaltigem Acetonitril behandelt, entsteht in etwa 85% Ausbeute die Verbindung 9. Ihre Bildung wird durch elektrophile Substitution des Formaldehyd-kations (bei der Reaktion läßt sich Formaldehyd nachweisen) durch das Kation 7 an dem zunächst entstandenen - bisher aber noch nie isolierten - primären Alkohol 3 erklärt. Läßt man das Kation 7 mit Aryldiazonium-Salzen in feuchtem Dimethoxyethan reagieren, erhält man in etwa 67% Ausbeute das oben erwähnte 4-Arylazo- λ^5 -phosphorin 5.





Reaktionsschema 2

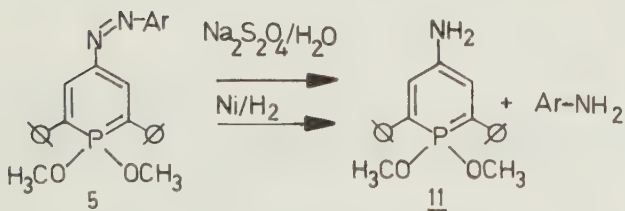
Dieser Reaktionsverlauf hat große Ähnlichkeit mit elektrophilen Substitutionsreaktionen an Phenol- und Dimethylaminobenzol-Derivaten, die E. Ziegler und G. Snatzke¹⁴⁾ untersucht haben und der seine präparative Anwendung durch M. Stiles und A. J. Sisti¹⁵⁻¹⁷⁾ als Aldehydsynthese gefunden hat.

Ich versuchte diesen Reaktionstyp auf breiterer Basis anzuwenden. Mit Benzyl-¹⁸⁾ und t-Butyl-Resten¹⁹⁾ an C-4 der λ^5 -Phosphorine ließen sich ebenfalls Arylazo- λ^5 -phosphorine erhalten, jedoch waren die Ausbeuten wegen vieler Nebenreak-

tionen gering. Ein Versuch, t-Butyl elektrophil durch ein Proton zu verdrängen, schlug fehl. Angeregt durch die oben erwähnten Versuche von E.Ziegler und G.Snatzke bzw. M.Stiles und A.J.Sisti gelang es mir, Benzaldehyd-kation als gewünschte elektrofuge Gruppe zu verwenden. Die Reaktion verläuft wie in Reaktionsschema 2 aufgezeigt, wobei an C-4 von 6 statt einer Methyl- eine Benzylgruppe (10) steht. Wenn man als Elektrophil Benzoldiazonium-tetrafluoroborat einsetzt, entsteht das bis dahin unbekannte Phenyl-azo- λ^5 -phosphorin (5 mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$). Es zeigt die charakteristischen spektroskopischen Merkmale, wie sie W.Schäfer für 4-Arylazo- λ^5 -phosphorine beschreibt.

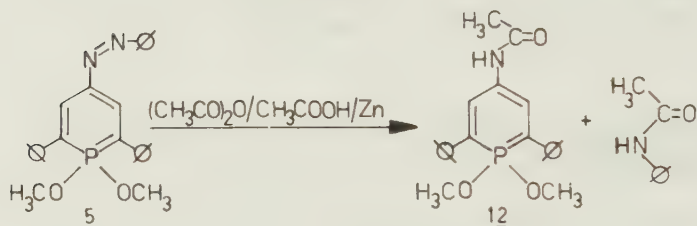
3. Reduktion der 4-Arylazo-1.1-dimethyl-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorine

Durch Reduktion von Azoverbindungen gelangt man zu Aminen²⁰⁾. Ich habe versucht, mit dieser Methode 4-Amino- λ^5 -phosphorine herzustellen. Die einfachste Reaktion mit chemischen Mitteln geschieht durch Natriumdithionit in wäßrigem Ethanol. Weiterhin wurde katalytisch mittels Raney-Nickel in Alkohol reduziert.



Reaktionsschema 3

Bei beiden Versuchen ließ die Farbänderung der Reaktionslösung von orange zu gelbgrün fluoreszierend das gewünschte primäre Amin 11 vermuten, jedoch konnte es wegen seiner extremen Sauerstoffempfindlichkeit nicht von Nebenprodukten und vom jeweils anderen Spaltprodukt abgetrennt und spektroskopisch untersucht werden. Das Abfangen von 11 durch Schutzgruppen führte jedoch zum Erfolg, weil hier stabile, kristallisierte λ^5 -Phosphorin-Derivate entstehen.



Reaktionsschema 4

Die Reaktion wird mit Zink in einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Trennung vom, bei der Reaktion gebildeten Acetanilidderivat bereitet selbst mit präparativen Dünnschichtplatten gewisse Schwierigkeiten. Man kann aber die Acetaminoverbindung aus dem Produktgemisch durch Animpfen mit reinem 12 auskristallisieren lassen. Die Ausbeute liegt bei ca. 60%.

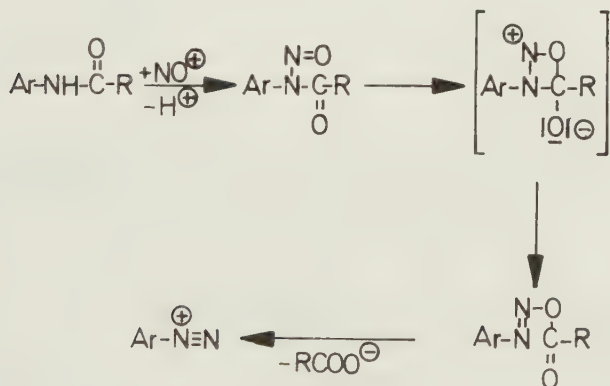
Reduziert man 5 mit Zink in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid, so erhält man das kristallisierte 4-Phthalimino- λ^5 -phosphorin 13.

Mit analytischen und spektroskopischen Methoden wurden die Strukturen von 12 und 13 eindeutig gesichert (s. Experimenteller Teil). Darüberhinaus belegt eine Röntgenstrukturanalyse

lyse die vorgeschlagene Struktur für 12²¹⁾.

4. Versuche zur nucleophilen Substitution an C-4

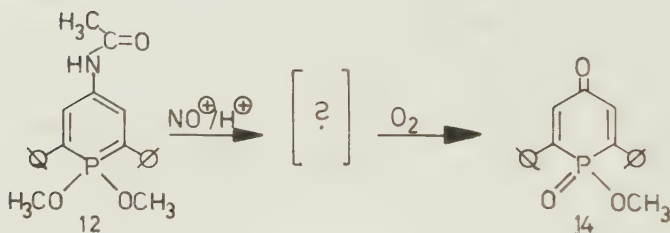
Verbindung 12 schien als Schlüsselsubstanz zur nucleophilen Substitution gut geeignet zu sein. Zwar werden in der Regel freie Amine diazotiert und die Acetylgruppe dient als Schutzgruppe bei partieller Diazotierung von Di- bzw. Polyaminen. Von Huisgen sind aber auch Reaktionen bekannt, in denen acylierte Amine diazotiert wurden^{22,23)}. Dabei werden die aromatischen N-Acylamine nitrosiert und es entstehen in einem sogenannten "Abrollmechanismus" die Diazoester. Daraus kann man unter Einfluß von Säuren oder Basen die Diazoniumsalze erhalten.



Reaktionsschema 5

Trotz vieler intensiver Versuche, wobei Temperatur, Lösungsmittel und Nitrosierungsreagenzien variiert wurden, konnte diese Diazotierungsreaktion nicht auf das Phosphorin übertragen werden. Die auf -20°C gekühlte gelbgrüne fluoreszierende Reaktionslösung nimmt bei Zugabe des Nitrosierungsreagenzes zunächst eine schmutziggrüne Färbung an, aus der

nach einiger Zeit ein graubrauner Niederschlag ausfällt. Bei weiterem Rühren löst sich mit ansteigender Temperatur der Niederschlag zu einer roten Lösung auf, welche schließlich bei Luftzutritt gelb wird. Daraus läßt sich der 4-Ketophosphinsäureester 14 isolieren, den H.H.Pohl²⁴⁾ bei der Oxidation des Phosphorinyl-4-carbaldehyds mit Chromsäure erhielt.



Reaktionsschema 6

Eine Aufklärung der bei der Reaktionsabfolge gebildeten Zwischenstufen war mir wegen der extremen thermischen und oxidativen Empfindlichkeit nicht möglich.

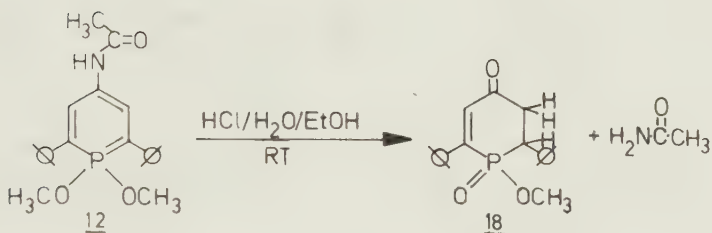
5. Reaktionen von 12 mit Mineralsäuren

5.1. Versuche zur Hydrolyse von 12

Eine alkalische Hydrolyse der Acetaminoverbindung 12 führte nicht zum Erfolg. Versuche der sauren Hydrolyse, um das freie Amin als Ammoniumsalz zu fassen, führten zu völlig unerwarteten Reaktionsprodukten.

5.2. Umsetzung mit Salzsäure

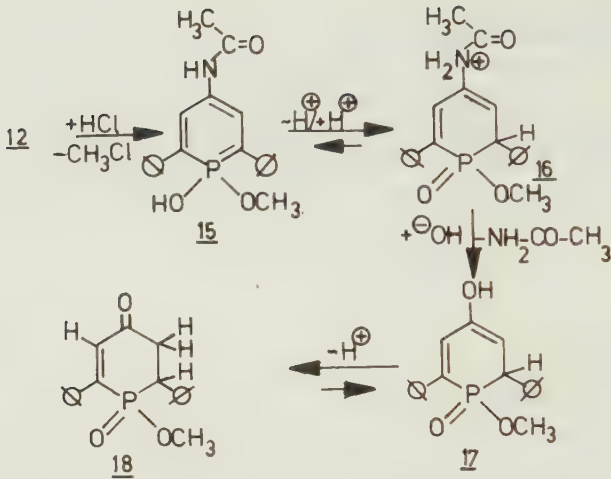
Versetzt man eine ethanolische Lösung von 12 mit konz. Salzsäure (37%ig) und rührt bei Raumtemperatur etwa 8 h, so verschwindet langsam die gelbgrüne Fluoreszenz und es entsteht eine schwach gelbe Lösung. Daraus kann neben Acetamid eine gelbliche Verbindung isoliert werden.



Reaktionsschema 7

Wie aus früheren Arbeiten bekannt ist, tritt beim Behandeln der 1.1.-Dialkoxy- λ^5 -phosphorine mit Halogenanionen leicht Entalkylierung ein²⁵⁾. Dies dürfte der erste Schritt in der Reaktionsabfolge von 12 zu 18 sein. Danach findet wahrscheinlich eine Protonenwanderung aus der P-O-H-Gruppe von 15 zu C-2 statt²⁶⁾. Aus dem Phosphorinsäureester 16 wird Acetamid abgespalten und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Durch Keto-Enol-Tautomerie, deren Gleichgewicht auf der Seite des Ketons liegt, entsteht aus 17 die Verbindung 18, die ein Gemisch von Enantiomerenpaaren ist.

Bei dieser Reaktion liegt einer der seltenen Fälle vor, in dem Acetamid als Abgangsgruppe fungiert.



Reaktionsschema 8

Die Richtigkeit der Konstitution ist durch die Elementaranalyse, die NMR- und IR-Spektren belegt. Außerdem ist die massenspektroskopische Zerfallsreihe ein sehr gutes Indiz für die angenommene Struktur.

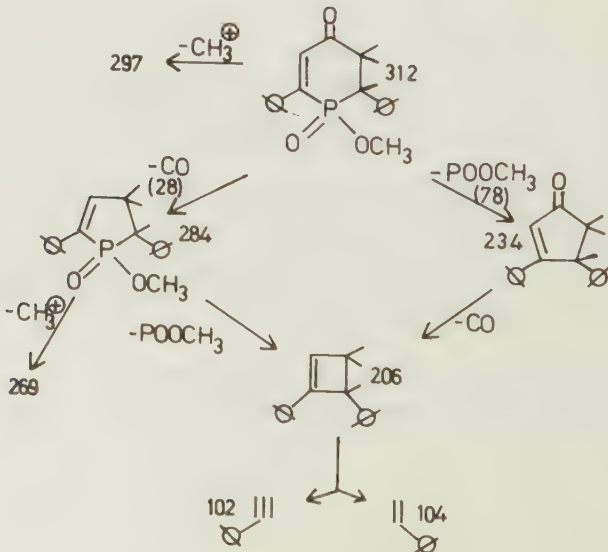


Abbildung 1 Massenspektroskopischer Zerfall von 18

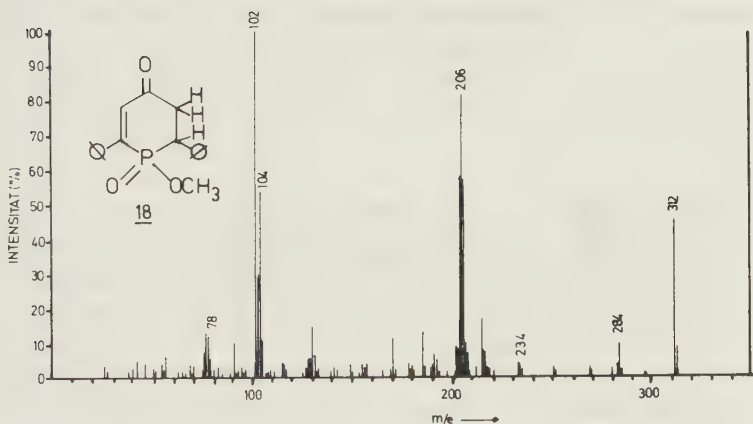


Abbildung 2 Massenspektrum von 18

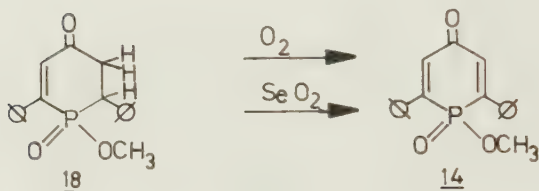
5.3. Umsetzung mit Schwefelsäure

Führt man die Reaktion (Schema 7) statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure durch, so wird ein anderes Reaktionsprodukt erhalten. Rührt man die ethanolische Lösung bei Raumtemperatur, so verändert sie sich innerhalb von mehreren Stunden kaum. Erst beim Erhitzen am Rückfluß verschwindet innerhalb von 10 h die gelbgrüne Fluoreszenz. Aus der gelben Lösung läßt sich die bereits bekannte hellgelbe Verbindung 14 isolieren.

Da 14 eine höhere Oxidationsstufe als 17 besitzt und verd. Schwefelsäure nicht oxidierend wirkt, sollte der Luftsauerstoff bei dieser Umsetzung eine Rolle spielen. Deshalb wurde die Reaktion noch einmal unter völligem Luftausschluß durchgeführt, wobei 18 als Reaktionsprodukt entstand. Des-

halb kann der Reaktionsmechanismus wie in Schema 8 formuliert werden und durch einen Oxidationsschritt erweitert werden.

Mit einem anderen Oxidationsmittel, wie z.B. Selendioxid, konnte 18 zu 14 dehydriert werden.



Reaktionsschema 9

14 ist mit der von H.H.Pohl²³⁾ auf anderem Wege hergestellten Verbindung identisch.

6.1. Alkylierung des Phosphinsäureesters 18

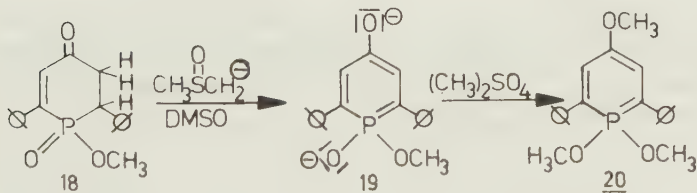
A.Hettche²⁵⁾ und W.Schäfer¹²⁾ haben an verschiedenen Phosphorinsäureestern gezeigt, daß sich mit Trialkyloxonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Diisopropyl-ethyl-amin die Dialkoxy- λ^5 -phosphorine zurückbilden lassen.

6.2. Darstellung des 2.6.-Diphenyl-1.1.4-trimethoxy- λ^5 -phosphorins 20

Da es sich bei 20 um eine cyclische Phosphorverbindung der gleichen Oxidationsstufe wie das λ^5 -Phosphorin handelt,

sollte diese Reaktion - allerdings mit zweifacher O-Alkylierung - auch hier möglich sein. Eine Versuchsdurchführung nach Hettche scheiterte ebenso wie eine Reaktion nach M.Dailer²⁷⁾ mit K_2CO_3 und Dimethylsulfat in DMF. Wendet man stärkere Basen an und alkyliert mit Methyljodid, so findet zunächst die Umsetzung zum λ^5 -Phosphorin 19 statt, jedoch bewirkt wahrscheinlich die Anwesenheit von Jodionen wieder den Abbau des Produktes²⁵⁾. Wandelt man diese Arbeitsvorschrift von R.G.Gillis²⁸⁾ etwas ab, so erhält man das zweifach alkylierte Produkt 20.

Durch das Methylsulfoxylcarbanion in DMSO werden vom Phosphinsäureester 17 zwei Protonen von C-2 und C-3 abstrahiert. Dabei entsteht das tiefblaue Dianion 19, welches sich so rasch zersetzt, daß möglichst schnell unter strengem Sauerstoffausschluß mit Dimethylsulfat alkyliert werden muß. Der Angriff von zwei Methylkationen an den Sauerstoffanionen liefert dann das Trimethoxy- λ^5 -phosphorin 20.



Reaktionsschema 10

Den Konstitutionsbeweis liefert das 1H -NMR-Spektrum, welches das Dublett der 3,5-Protonen bei 7,65 ppm (^{31}P -Kopplungskonstante: 36 Hz) und der Methoxyprotonen am Phosphor bei 3,37 ppm (^{31}P -Kopplungskonstante: 14 Hz) zeigt. Das Signal der Methoxygruppe an C-4 erscheint bei 3,67 ppm.

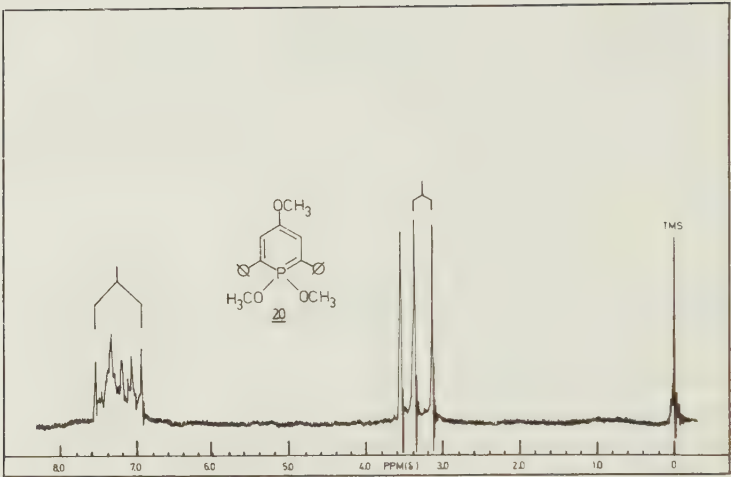


Abbildung 3 ^1H -NMR-Spektrum von 20

Das Massenspektrum läßt keine charakteristische Zerfallsreihe erkennen, zeigt aber den Molekülion-Peak ($m/e = 340$) und den Basis-Peak ($m/e = 325$), der durch Abspaltung eines Methylkations daraus hervorgeht.

7. Metallkomplexe mit λ^5 -Phosphorinen als dreizählige Liganden

Die unter Abschnitt 4. beschriebenen Versuche zeigen, daß eine nucleophile Substitution unter Erhalt des Phosphorinsystems nicht gelang, da λ^5 -Phosphorine mit einer Diazoniumgruppe an C-4 nicht hergestellt werden konnten. Da hierfür, wie bei vielen anderen "aromatischen" Heterocyclen wahrscheinlich der Elektronenreichtum des λ^5 -Phosphorinsystems verantwortlich ist, habe ich nach Möglichkeiten gesucht, den Elektronenreichtum des heterocyclischen Systems durch Komplexbildung herabzusetzen. In der Literatur²⁹⁻³¹⁾ lassen sich Beispiele dafür finden, daß Chromtricarboxylgruppen einen elektronenacceptorischen Effekt auf π -gebundene Arenliganden ausüben. Außerdem sollte durch die Lage des Metallatoms in solchen λ^5 -Phosphorinkomplexen ein Hinweis auf die Elektronenverteilung im Phosphorinring ergeben, wodurch erneut ein Beitrag zur Fragestellung, ob die Phosphorine ylidischen oder aromatischen Charakter haben, geleistet wird.

7.1. Darstellung von λ^5 -Phosphorin-metall(0)carbonylkomplexen

In Verfolgung dieses Planes gelang es mir erstmals, Metalltricarboxylkomplexe des vierfach koordinierten fünfbindigen Phosphorins herzustellen. Die verwendeten Übergangsmetalle waren hierbei Chrom, Molybdän und Wolfram³²⁾. Die λ^5 -Phosphorine besitzen zwei basische Zentren (zentraler Ring und periphere Ringe), die für den Angriff der Metallcarbonyle in Frage kommen. Da die λ^5 -Phosphorine wie die λ^3 -Phosphorine elektronenreiche Systeme sind, sollte der zentrale Ring bevorzugt komplexiert werden. Dieses wurde experimentell bestätigt. Allerdings sollte der Bildungsmechanismus gegenüber dem λ^3 -Phosphorin etwas anders ablaufen, da diese nach H.Nöth über die σ -Komplexe entstehen, ein Weg, der bei den λ^5 -Phos-

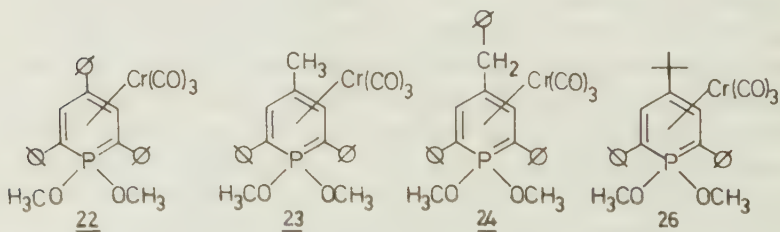
phorinen nicht möglich ist.

Für die Synthese der π -Komplexe habe ich folgende Wege gewählt:

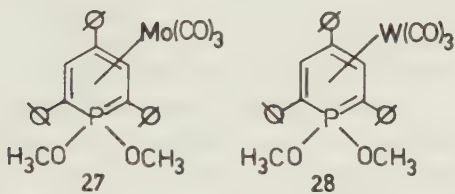
- a) Die Metallhexacarbonyle und die λ^5 -Phosphorine werden in Toluol etwa 12 h am Rückfluß erhitzt (Methode 1);
- b) Wesentlich schneller und in höheren Ausbeuten geht die Umsetzung der λ^5 -Phosphorine mit Tris-(acetonitril)-chrom(0)-tricarbonyl in Dioxan. Nach 3-5 h kann die Reaktion abgebrochen werden. Die filtrierte Reaktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit und die Tricarbonylmetall(0)-Komplexe werden nach Chromatographie an Kieselgel mit Laufmittelgemischen aus Benzol/Cyclohexan oder Aceton/Petrolether isoliert. (Methode 2)

7.1.1. π -Komplexe von 2.4.6-Aryl-(alkyl)-1.1-dimethoxy- λ^5 -Phosphorinen

Nach der Darstellungsmethode 2 wurden vier Komplexe erhalten, bei denen die Substituenten am Phosphor und an C-2/C-6 gleich sind und die an C-4 Phenyl bzw. verschiedene Alkylgruppen tragen.



Außerdem konnten vom 1.1.-Dimethoxy-2.4.6.-triphenyl- λ^5 -phosphorin 21 Komplexe mit den beiden anderen Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe des Periodensystems hergestellt werden.



Sie werden durch etwa 12-stündiges Erhitzen der Metallhexacarbonyle in Toluol - allerdings nur in Ausbeuten von 6% (27) bzw. 7% (28) - erhalten.

7.1.1.1. Physikalische Eigenschaften

Die kristallinen, je nach Kristallgröße gelb bis orangen Komplexe sind mit Ausnahme des Molybdänkomplexes mehrere Monate an der Luft stabil. Ihre Lösungen zersetzen sich bei Luft- und/oder Lichtzutritt unter Rückbildung der freien Phosphorine. Lösungen unter Schutzgas und unter Ausschluß von Licht sind jedoch mehrere Monate beständig. Die Löslichkeit der Komplexe in organischen Solventien steigt mit deren Polarität. Die Polarität der Komplexe selbst ist etwas grösser als die der unkomplexierten Verbindungen, was einen kleineren R_f -Wert bei der Chromatographie bedingt.

7.1.1.2. Konstitutionsbeweis der in 7.1.1. dargestellten Produkte

Für die Aufklärung der Struktur der Halbsandwich-Komplexe liefern neben der Elementaranalyse und den IR-Aufnahmen die NMR-Spektren die wichtigsten Informationen. Wie bei analogen Aromatenkomplexen sollten auch hier die Protonen des komplexierten Ringes hochfeldverschoben absorbieren, was auch gefunden wird. Die Resonanz der 3.5-Protonen von 22 findet man bei 6,35 ppm mit einer ^{31}P -Kopplungskonstante von 28 Hz. Durch die Komplexbildung verlieren die beiden Methoxygruppen ihre Äquivalenz. Tatsächlich findet man im ^1H -NMR-Spektrum zwei verschiedene Protonensignale bei 3,60 ppm bzw. 3,75 ppm mit zwei unterschiedlichen Phosphorkopplungskonstanten (14 Hz bzw. 9 Hz).

Der Komplex zeigt ein ^{31}P -Signal bei + 34,8 ppm*) und hat damit eine Koordinationsverschiebung von - 30,4 ppm zu höherem Feld im Vergleich zum freien Liganden 21.

Das IR-Spektrum von 22 belegt darüberhinaus die π -gebundene Chromtricarbonylgruppe. Es zeigt die charakteristischen Banden der Metallcarbonylgruppen im Wellenzahlbereich von 1800-2000 cm^{-1} . Bei der Betrachtung der "lokalen" Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe müssen zwei Schwingungen IR-aktiv sein, da eine C_{3v} -Symmetrie vorliegt.

*) Nach allgemein gültiger Vereinbarung zur Vereinheitlichung aller NMR-Daten, erhalten δ -Werte positives Vorzeichen, die bei tieferem Feld als der Standard (85%ige H_3PO_4) erscheinen. Frühere Angaben aus dem Arbeitskreis hatten umgekehrte Vorzeichen.

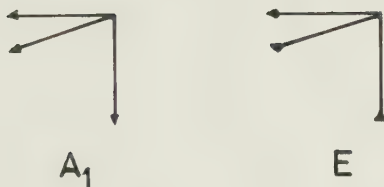


Abbildung 4

Die vollsymmetrische A_1 -Schwingung ist kurzwellig und strukturunabhängig, während die längerwellige E-Schwingung strukturabhängig ist und bei unsymmetrischen Liganden meist nicht mehr entartet ist. Daraus ergibt sich, daß der λ^5 -Phosphorin-komplex drei Banden im CO-Bereich zeigen sollte.

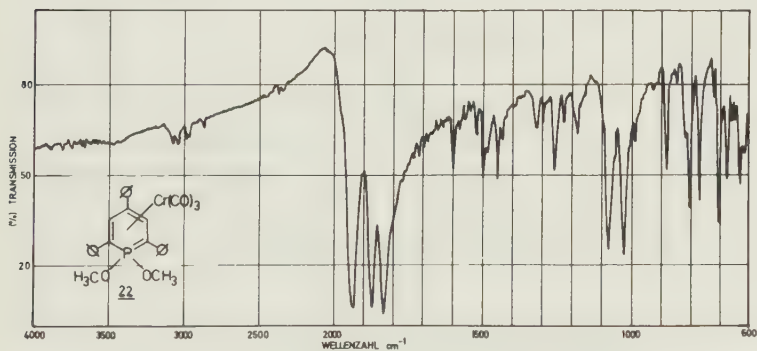


Abbildung 5 IR-Spektrum von 22

Dem Spektrum entnimmt man die drei Banden bei 1935 cm^{-1} (A_1 -Schwingung) und bei 1870 cm^{-1} bzw. 1830 cm^{-1} (A' - und A'' -Schwingung). Außerdem beobachtet man zwei verschiedene P-O-Alkyl-Valenzschwingungen.

Die C,H-Verbrennungsanalyse stimmt ausgezeichnet mit den berechneten Werten für Kohlenstoff und Wasserstoff überein und im Massenspektrum wird der Molekülion-Peak bei $m/e = 522$ (20%) gefunden.

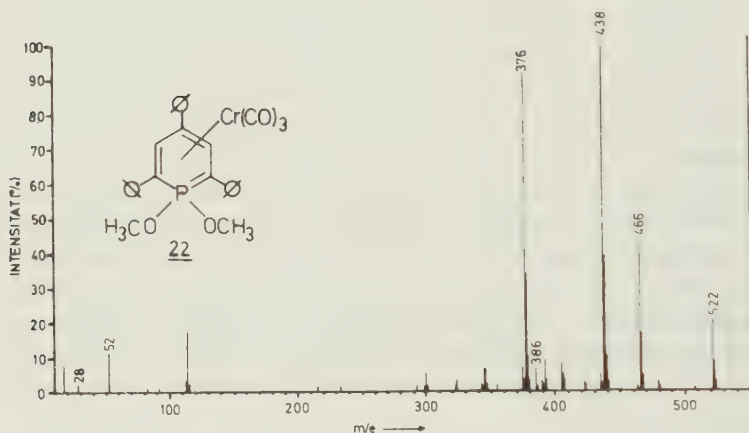
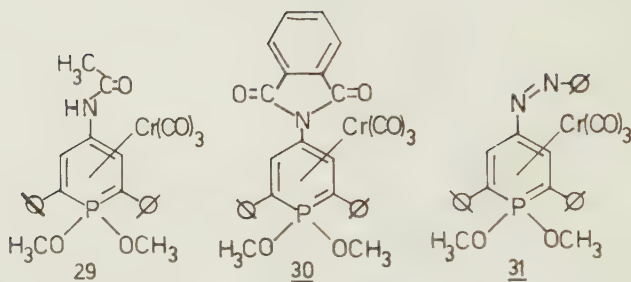


Abbildung 6 Massenspektrum von 22

Weiter beobachtet man den stufenweisen Verlust der CO-Gruppen, ohne jedoch das Fragment $C_{25}H_{23}PO_2Cr(CO)_2^+$ zu finden. Der Basis-Peak geht aus dem Molekülion unter Verlust aller CO-Gruppen hervor. Schließlich erscheint der Molekülion-Peak des unkomplexierten Phosphorins 21.

7.1.1.3. Röntgenstrukturanalyse von 22

Eine Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 22 von T. Debaerdemaeker³³⁾ bestätigt schließlich die aus spektroskopischen Daten getroffene Vorhersage der Struktur (Abb. 7) in vollem Umfang.



Die Darstellung geschieht ebenfalls mit Tris(acetonitril)-chrom(0)-tricarbonyl in siedendem Dioxan. Die Komplexe 29 und 30 können ohne nennenswerte Nebenreaktionen in befriedigenden Ausbeuten als oranges Pulver erhalten werden. Bei der Darstellung von 31 treten zahlreiche Nebenprodukte auf, so daß nur mittels präparativer Dünnschichtchromatographie ein analysenreiner Komplex isoliert wird. Die Ausbeute liegt bei 10%.

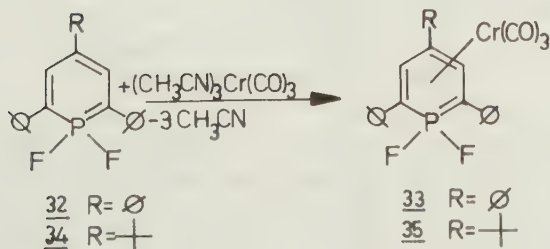
Spektroskopisch beobachtet man die entsprechenden Charakteristika und analogen Veränderungen gegenüber den unkomplexierten Phosphorinen, wie bei dem strukturell gesicherten Standardkomplex 22. Damit kann ihre Struktur als gesichert angesehen werden, zumal auch die Verbrennungsanalysen die richtige Molekularmasse berechnen lassen. IR- und ^1H -NMR-Daten sind unter 7.2. zu finden und den typischen massenspektroskopischen Zerfall entnehme man folgender Tabelle.

	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>
$M^{\oplus}$	503	591	550
$M^{\oplus}-CO$	475	-	-
$M^{\oplus}-2 CO$	447	-	494
$M^{\oplus}-3 CO$	419	507	466
$M^{\oplus}-Cr(CO)_3$	367	455	414

Tabelle 1

7.1.3. π -Komplexe von 1.1.-Difluor-2.4.6.-aryl(alkyl)- λ^5 -phosphorinen

Da die Elektronenverteilung im Phosphorinring von der Art der exocyclischen Phosphorsubstituenten abhängig ist³⁴⁾, war es interessant, das komplexchemische Verhalten zu untersuchen, wenn die Reste am Phosphor variiert werden. Deshalb wurden nach Methode 2 zwei Komplexe der Difluor- λ^5 -phosphorine hergestellt.



Wie die unter 7.1.1. hergestellten Komplexe zeigen 33 und 35 ähnliche physikalische Eigenschaften. Sie werden ebenfalls durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt und ergeben stabile, orange Kristalle.

Die Komplexbildung am zentralen Ring wird wieder eindeutig durch die ^1H -NMR-Spektren belegt.

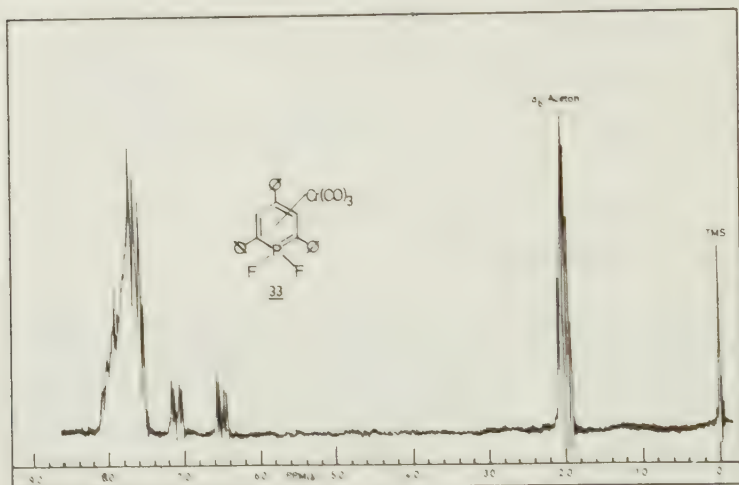


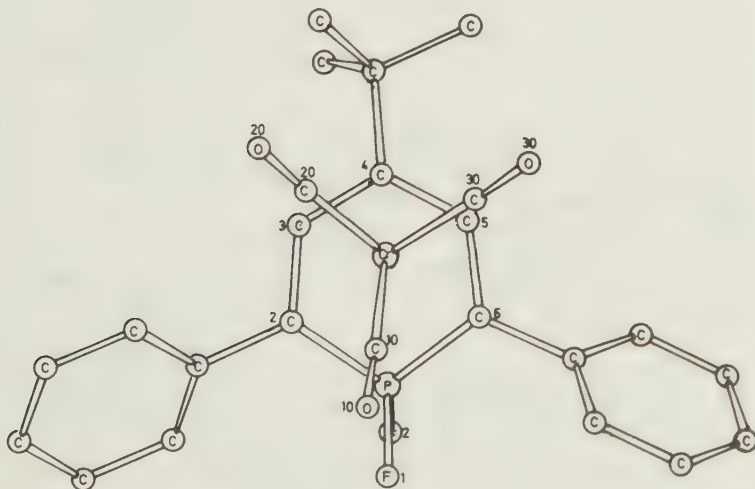
Abbildung 8 ^1H -NMR-Spektrum von 33

Die 3,5-Protonen erfahren eine Hochfeldverschiebung zu 6,92 ppm (33) bzw. 6,48 ppm (35). Außerdem sind die beiden Fluoratome durch die Komplexbildung nicht mehr chemisch äquivalent, so daß zwei verschiedene Fluorkopplungskonstanten von jeweils 6 Hz und 2 Hz beobachtet werden.

Die Chromcarbonylgruppen werden durch die IR-Spektren erfaßt. Die kurzwelligen A_1 -Schwingungen erscheinen bei einer Wellenzahl von 1985 cm^{-1} (33) und 1960 cm^{-1} (35), die nicht entartete E-Schwingung bei 1925 cm^{-1} und 1890 cm^{-1} (33) bzw. 1885 cm^{-1} und 1860 cm^{-1} (35).

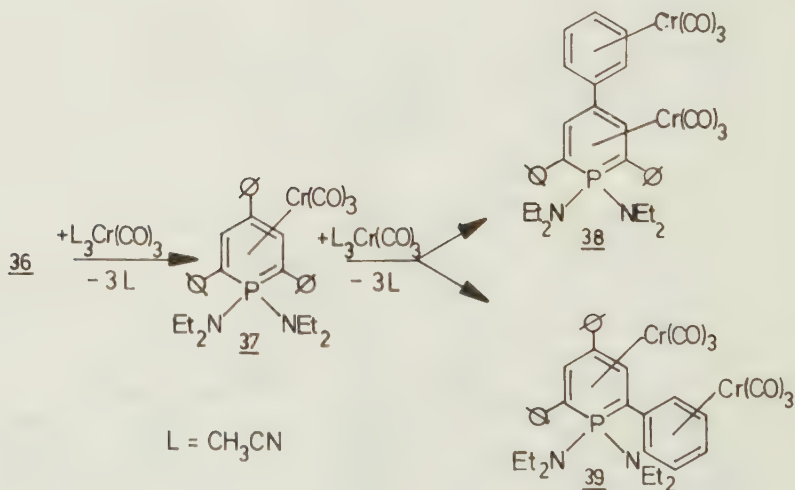
Die aus der Protonenresonanzspektroskopie gezogenen Schlüsse bezüglich der nicht-Äquivalenz der beiden Fluoratome in 33 und 35 können mit den NMR-Methoden für die Kerne Fluor-19 und Phosphor 31 bestätigt werden. Das ^{31}P -Signal bei 35,65 für 33 zeigt Kopplungen zweier verschiedener Fluoratome von 1352,1 Hz und 959,7 Hz. Die Phosphorresonanz für 35 liegt bei 34,46 mit Fluorkopplungen von 1346,0 Hz und 954,3 Hz. Die Kopplungen entnimmt man auch den ^{19}F -Spektren. Die Fluorresonanzen erscheinen bei - 2,93 ppm und - 107,96 ppm (33) bzw. - 2,32 ppm und - 109,17 ppm (35). Die unkomplexierte Verbindung 32 hat eine Fluorverschiebung - 47,5 ppm und eine Phosphorverschiebung von + 73,3 ppm^{34,35}).

Aus den korrekten Elementaranalysen für C und H und den Molekülionen-Peaks der Massenspektren schließt man auf die entsprechende Molekularmasse. Eine Röntgenstrukturanalyse³³⁾ von 35 bestätigt den Strukturvorschlag (Abb. 9).



7.1.4. π -Komplexe des 1.1-Bis-(diethylamino)-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorins 36

Eine weitere Veränderung der λ^5 -Phosphorine bestand darin, den Phosphor mit Diethylaminogruppen zu versehen. Während sich die bisher dargestellten Triphenyl- λ^5 -phosphorine zwar nicht vollständig, so doch einheitlich umsetzen ließen, wird bei der Komplexierung von Verbindung 36 ein unterschiedliches π -Donorverhalten feststellbar. Bei der chromatographischen Aufarbeitung durch präparative Dünnschichtplatten können drei verschiedene Halbsandwich-Komplexe isoliert werden. Es wird die in seiner Art bekannte zu 22 und 33 analoge Verbindung 37 als unpolarste Fraktion erhalten. Zwei weitere Fraktionen stellen sich als zweifach π -komplexierte Derivate heraus. Neben dem Eintritt einer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in den zentralen Ring findet zusätzlich die Besetzung eines peripheren Rings an C-2 (6) oder C-4 statt.



Da der zentrale Ring den stärksten π -Donator darstellt, findet die Komplexierung zuerst dort statt. Aus Verbindung 37 wird dann durch weiteres Komplexierungsagensz Komplex 38 oder 39 gebildet. Welcher der beiden peripheren Ringe bevorzugt besetzt wird, kann nicht entschieden werden, da die Ausbeuten keinen nennenswerten Unterschied aufweisen.

Es lassen sich an Hand des spektroskopischen Materials die Verbindungen eindeutig aufklären. Die aussagekräftigsten Informationen liefern die ^1H -NMR-Spektren. Wie bei allen λ^5 -Phosphorinderivaten beobachtet man die Hochfeldverschiebung der 3,5-Protonen. Ebenso beobachtet man wieder die verschiedene chemische Umgebung der beiden Phosphorsubstituenten. Die zweifach komplexierten Phosphorine unterscheidet man von 37 durch den Hochfeldshift der Aromatenprotonen des jeweils komplexierten peripheren Phenylrestes. Zwischen 38 und 39 wiederum besteht ein Unterschied bei den Signalen der 3,5-Protonen. Da es sich bei 38 um ein symmetrisches Molekül handelt, erhält man ein Signal mit einer ^{31}P -Kopplung. 39 dagegen zeigt für das 3- und 5-Proton je vier Peaks, deren Phosphorkopplungen dem experimentellen Teil zu entnehmen sind.

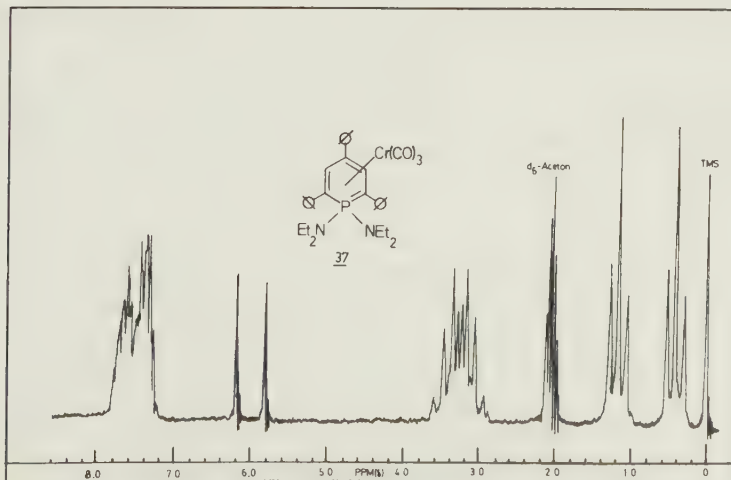


Abbildung 10 ^1H -NMR-Spektrum von 37

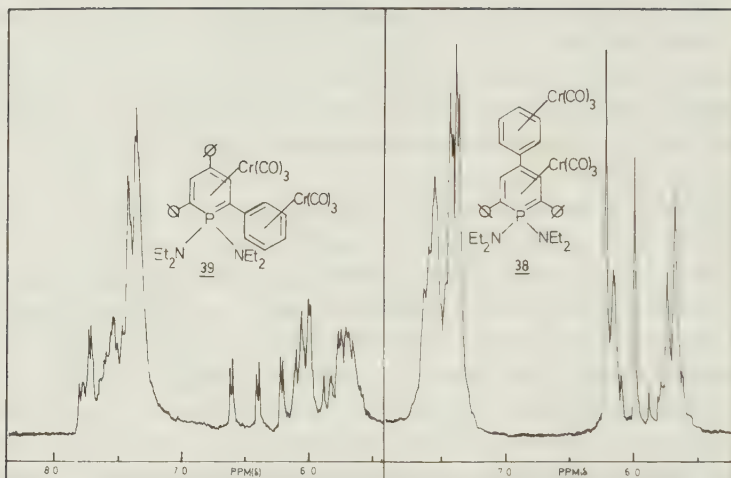


Abbildung 11 NMR-Spektren von 38 und 39

Die IR- und Massenspektren bestätigen die Strukturvor-
aussagen. Auch werden übereinstimmende Werte bei den Ver-
brennungsanalysen mit den berechneten C.H.N-Werten er-
zielt.

7.2.1. Vergleich und Auswertung des spektroskopischen Materials

Wie unter 7. dargelegt, war das Ziel der Darstellung von Chromcarbonylkomplexen der λ^5 -Phosphorine die Elektronendichte des 6 π -Heterocyclus herabzusetzen. Nach Charakterisierung dieser Komplexe mit Hilfe der analytischen Daten soll nun geprüft werden, ob sie die erwarteten Eigenschaften zeigen. Außerdem wird die Frage nach dem aromatischen bzw. cyclischen Charakter diskutiert. Zur Untersuchung werden Informationen aus den ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -Spektren, den IR-Aufnahmen und den angefertigten Röntgenstrukturanalysen herangezogen.

7.2.1.1. ^1H -NMR-Spektren

Generell beobachtet man, daß Substituenten am Aromaten entsprechend ihrer elektronischen Effekte eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Aromatenprotonen hervorrufen³⁶⁻³⁸). Elektronenziehende Reste bewirken meist eine Tieffeldverschiebung, während bei elektronenschiebenden eine Hochfeldverschiebung zu beobachten ist. Da die Metallcarbonylgruppe als elektronenziehender Substituent angesehen werden kann, sollte man eigentlich Tieffeldverschiebung der Aromatenprotonen feststellen. Tatsächlich findet man aber in der Regel Hochfeldverschiebung für die ^1H -Signale. Dafür können zwei Gründe angegeben werden:

- a) Bei cyclischen komplexierten π -Systemen ist der sogenannte Ringstromeffekt für die große Tieffeldverschiebung der Aromatenprotonen verantwortlich. Dieser Effekt wird bei Komplexierung gestört, so daß die Anregungsenergie für die Protonenresonanz größer sein muß und die Signale hochfeldverschoben im Vergleich zum freien π -Ligand erscheinen.

- b) Die Bindung der Metalle M zu den π -Liganden stellt man sich in der Weise vor, daß besetzte π -Orbitale des Liganden mit leeren Metallorbitalen überlappen und damit den δ -Typ der Bindung darstellen, sowie daß besetzte Metallorbitale Elektronen in anti-bindende π^* -Orbitale des Liganden geben und die sog. Rückbindung ausbilden³⁹⁾.



Hinbindung (δ -Typ)



Rückbindung (π -Typ)

Abbildung 12

Offensichtlich ist auch die Rückbindung zum Teil dafür verantwortlich zu machen, daß die entsprechenden Ringprotonen bei höherer Energie angeregt werden.

In Tabelle 2 sind die ^1H -NMR-Daten denen der jeweils freien Liganden gegenübergestellt.

Verbindung $H_{3,5}$ $POCH_3$ $PNCCH_3$ C-4 Subst.

<u>21</u> a)	7,93	3,42	-	
<u>22</u> a)	6,35	3,60/3,75	-	
<u>27</u> a)	6,72	3,75/3,78	-	
<u>28</u> a)	6,50	3,74/3,85	-	
<u>6</u> c)	7,26	2,77	-	$-CH_3$ 1,93
<u>23</u> a)	6,03	3,57/3,68	-	$-CH_3$ 2,30
<u>10</u> a)	7,76	3,43	-	$-CH_2-$ 3,90
<u>24</u> a)	6,12	3,54/3,77	-	$-CH_2-$ 3,95
<u>25</u> a)	7,86	3,42	-	$-CCH_3$ 1,35
<u>26</u> a)	6,20	3,64/3,77	-	$-CCH_3$ 1,46
<u>12</u> b)	8,17	3,03	-	
<u>29</u> a)	6,37	3,63/3,71	-	
<u>13</u> a)	7,88	3,48	-	
<u>30</u> a)	6,28	3,70/3,76	-	
<u>5</u> a)	8,51	3,57	-	
<u>31</u> a)	7,13	3,76/3,87	-	
<u>32</u> b)	7,73	-	-	
<u>33</u> a)	6,92	-	-	
<u>34</u> a)	7,68	-	-	$-CCH_3$ 0,95
<u>35</u> b)	6,48	-	-	$-CCH_3$ 1,52
<u>36</u> b)	7,78	-	0,48	
<u>37</u> a)	5,97	-	0,42/1,17	
<u>38</u> a)	6,06	-	0,42/1,22	
<u>39</u> a)	6,15	-	0,67/1,20	

a) in d_6 -Aceton, b) in d_6 -Benzol, c) in d_1 -Chloroform

Tabelle 2 1H -NMR-Daten in δ (ppm)

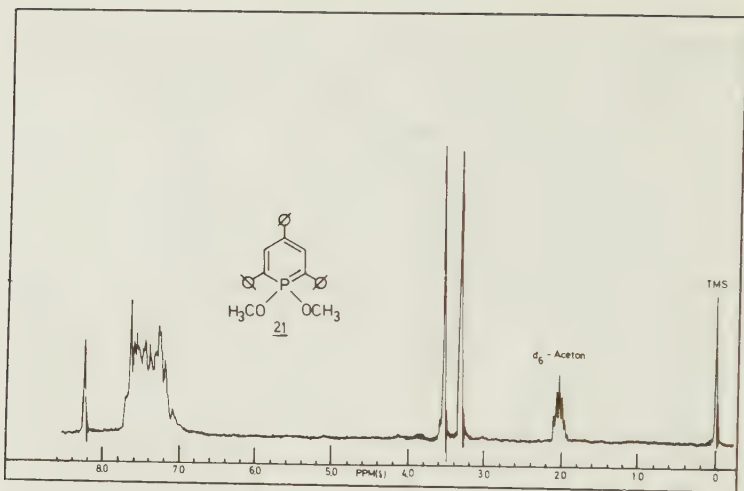
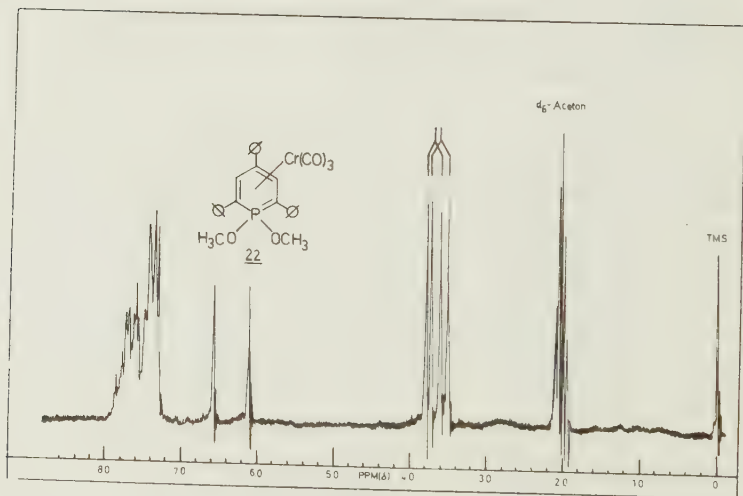


Abbildung 13 ^1H -NMR-Spektrum von 21



Bei allen Komplexen erkennt man die charakteristische Verschiebung zu höherem Feld für die 3,5-Protonen. Die Protonen eines Substituenten am Phosphor werden bei niedrigerem Feld angeregt.

7.2.1.2. ^{13}C - und ^{31}P -Spektren

Für die chemische Verschiebung der ^{13}C - und ^{31}P -Resonanzen gilt qualitativ das gleiche Prinzip, wie bei der ^1H -NMR-Spektroskopie. Hat ein Kern eine hohe Elektronendichte, ist also stark abgeschirmt, wird Resonanzanregung bei relativ höherem Feld beobachtet. Bei Entschirmung, verursacht durch geringere Elektronendichte, findet man dagegen Resonanzen bei tieferem Feld. Aus theoretischen Überlegungen⁴⁰⁻⁴⁵⁾ wird der Verschiebungswert δ als Summe dreier Terme formuliert,

$$\delta = \delta_d + \delta_p + \delta'$$

(Ramsey-Gleichung)

wobei δ_d den diamagnetischen, δ_p den paramagnetischen Anteil und δ' den Anteil der Beeinflussung aus Nachbaratomen darstellt. Der paramagnetische Term δ_p geht zum überwiegenden Teil in den Gesamtwert δ ein und wird beeinflusst durch die Ladungspolarisation, die Änderungen in der Bindungsordnung und die Anregungsenergie.

Da die ^{13}C -Spektroskopie ein gutes Hilfsmittel darstellt, Veränderungen der elektronischen Verhältnisse in organischen Molekülen aufzuzeigen, sollen Vergleich der Daten von Spektren der λ^5 -Phosphorine⁴⁶⁾ untereinander und mit anderen Verbindungen zur Untersuchung der gestellten Fragen dienen. Allerdings ist die Theorie der chemischen Verschiebung bei Komplexverbindungen noch nicht so gefestigt, daß absolut gültige Aussagen möglich wären.

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	Lit.
<u>21</u> a)		93,67	139,14	115,51	
<u>22</u> a)		60,04	103,51	95,47	
<u>10</u>		93,03	140,98	114,08	
<u>24</u>		60,48	104,72	96,02	
1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin b)		67,5	139,2	94,0	68)
Cpylid c)		78,26	117,21	114,52	69)
Cpylid $\text{Cr}(\text{CO})_3$		121,87	90,02	87,53	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	150,19	112,47	128,65	116,56	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cr}(\text{CO})_3$	135,68	74,77	97,47	83,16	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	146,25	114,61	128,80	117,85	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 \text{Cr}(\text{CO})_3$	131,41	77,70	97,00	83,80	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$	159,47	113,57	128,95	120,22	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3 \text{Cr}(\text{CO})_3$	143,68	78,68	95,71	85,95	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	137,01	128,65	127,91	125,05	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 \text{Cr}(\text{CO})_3$	110,35	94,91	93,38	90,21	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-F}$	162,71	115,04	129,59	123,58	31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-F Cr}(\text{CO})_3$	146,16	79,70	93,93	86,97	31)
C_6H_6	127,97	127,97	127,97	127,97	31)
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{Cr}(\text{CO})_3$	93,50	93,50	93,50	93,50	31)

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Verbindungen in Dichlormethan gemessen.

a) in d_6 -Aceton, b) in DMSO, c) in d_1 -Chloroform

Bei allen Daten aus Lit. 31) wurde das Vorzeichen geändert.

Tabelle 3 ^{13}C -NMR-Daten (δ in ppm) einiger Phosphor- und Vergleichsverbindungen.

Stellt man das ^{13}C -Spektrum des 1.1.-Dimethoxy-2.4.6.-triphenyl- λ^5 -phosphorins dem der komplexierten Verbindung gegenüber, so beobachtet man wie bei meist allen anderen aromatischen Systemen eine Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Resonanzlinien der Ringkohlenstoffe.

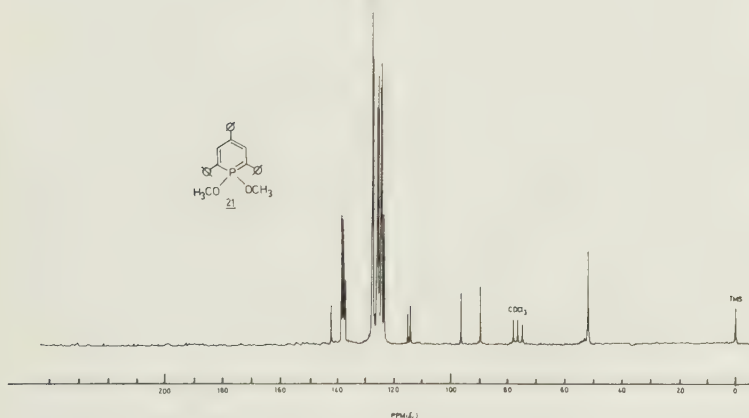


Abbildung 15 ^{13}C -NMR-Spektrum von 21

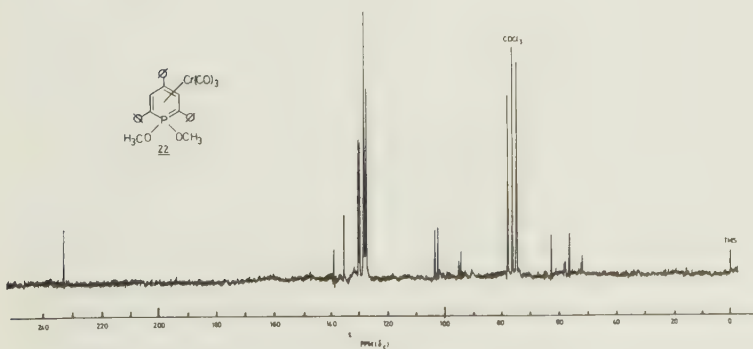


Abbildung 16 ^{13}C -NMR-Spektrum von 22

Der Vergleich der ^{13}C -Resonanzen zwischen Benzol, Dimethylanilin und dem Dimethoxy- λ^5 -phosphorin zeigt einheitliche Tendenz. Es werden jeweils die Daten für C-2, C-3 und C-4 betrachtet. Geht man vom Benzol zum elektronreicheren Dimethylanilin, so beobachtet man für C-2 eine Hochfeldverschiebung von 15,5 ppm, für C-3 eine Tieffeldverschiebung von + 0.71 ppm und für C-4 wieder eine Hochfeldverschiebung von 11.4 ppm. Gleichen, jedoch ausgeprägteren Trend beobachtet man beim Vergleich von Benzol mit dem Phosphorin. Für C-2 ergibt sich eine Änderung von - 34.3 ppm, für C-3 von + 11.2 ppm und für C-4 von -12.5 ppm. Ist diese Tendenz zwischen Benzol und Dimethylanilin auf eine größere Elektronendichte im aromatischen Ring zurückzuführen, so sollten die Daten vom λ^5 -Phosphor 21 auf ein noch elektronreicheres System hindeuten. Die Elektronendichten an C-4 des Anilinderivates und des λ^5 -Phosphorins sind fast gleich groß (Differenz: ca. 1 ppm), so daß von daher auch die Ähnlichkeit der Reaktionsmöglichkeiten verständlich wird.

Bezieht man nun die komplexierten Verbindungen in den Vergleich mit ein, so zeigt sich, daß die prozentuale Hochfeldverschiebung der Ausgangs- zur Komplex-Verbindung beim Benzol 27% beträgt. Für das Dimethylanilin betragen die Änderungen 33.5% (C-2), 24.2% (C-3) und 28.7% (C-4). Beim λ^5 -Phosphorin sind sie mit 36% (C-2), 25.5% (C-3) und 17.3% (C-4) vergleichbar, doch fällt C-4 heraus. Betrachtet man die Änderung, die das Cp-Ylid (Triphenylphosphonium-cyclopentadienylid) bei Komplexierung erfährt, so zeigen sich deutlich Unterschiede. Das dem Phosphor benachbarte Kohlenstoffatom wird um 45.8% tieffeldverschoben, die Kohlenstoffe C-3 und C-4 werden beide etwa 23% hochfeldverschoben. Die angeführten Verbindungen sind nicht streng vergleichbar, doch weisen die Gegenüberstellungen interessante Tendenzen auf. Treffendere Vergleiche sind für die ^{13}C -Shifts der CO-Gruppen verschiedener Komplexe ⁴⁷⁾ zulässig, da die nächste Umgebung der betrachteten Kohlenstoffkerne gleich ist und die Arenliganden in ihrer

Gesamtheit über das Metall die Elektronendichte beeinflussen. Dabei wird beobachtet, daß komplexierte substituierte Benzolderivate mit elektronenschiebenden Substituenten eine Tieffeldverschiebung der Carbonyl- ^{13}C -Resonanzen hervorrufen. Dieser Effekt wird durch den paramagnetischen Term δ_p der Ramsey-Gleichung hervorgerufen.

$$\delta_p = - \frac{e^2 h^2}{2 M^2 C^2} \left(\frac{1}{\Delta E} \right) r^{-3} \left(Q_{AA} + \sum_{B \neq A} Q_{AB} \right)$$

δ_p ist nach dieser Annäherungsgleichung von M.Karplus und A.J.Pople^{48,49)} umgekehrt proportional der Energiedifferenz ΔE zwischen Grund- und erstem paramagnetischen angeregten Zustand der Carbonylgruppe. ΔE wird um so kleiner, je mehr Elektronendichte vom Arenligand an das Metall gegeben wird und von dort über die π -Rückbindung das antibindende MO des Kohlenstoffs stabilisiert. Dadurch wird δ_p größer und vergrößert als dominierender Summand δ (Tieffeldshift).

Die Carbonylresonanz des Phosphorins ordnet sich in die Reihe der elektronenreichen Benzolderivatkomplexe ein. Allerdings wird dazu der Komplex 24 herangezogen, da dieser wie die Vergleichsverbindungen in Dichlormethan gemessen wurde, 22 dagegen in d_6 -Aceton.

	δ_{CO} (ppm)		δ_{CO} (ppm)
Cpylid $\cdot \text{Cr}(\text{O})_3$	241,33	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	233,52
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	235,05	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	233,34
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	234,62	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{F} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	232,05
<u>24</u>	234,20	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	231,99
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	233,64	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	231,23

Tabelle 4

Der Vergleich der Carbonylresonanzen zwischen λ^5 -Phosphorinkomplex 24 und Cpylidkomplex zeigt ebenfalls einen großen Unterschied. Die relativ starke Tieffeldverschiebung beim Cpylidkomplex kann so gedeutet werden, daß die 6 π -Elektronendichte im Fünfring "konzentrierter" ist⁵⁰⁾ (elektronenreiches 6 π -System), da die Delokalisation sich nur über 5 Kohlenstoffatome erstreckt. Deshalb wird von diesem 6 π -System mehr Elektronendichte über das Metall in die antibindenden MO's der Carbonyle gegeben, so daß die große Tieffeldverschiebung verständlich wird. Diese Überlegung wurde für das λ^5 -Phosphorin bedeuten, daß das 6 π -System stärker delokalisiert ist, d.h. der Phosphor in die Konjugation mit eingeschlossen ist. Der heterocyclische Ring kann also nicht so viel π -Dichte weitergeben, wodurch die Carbonylresonanz bei höherem Feld als die des Ylides erscheint. Ebenso liefert die zu den ^{13}C -Kernen gleichsinnige Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz ein Argument für eine Durchkonjugation der π -Elektronen über den Phosphor. Dies sind erneut Hinweise darauf, daß das Phosphorin eher ein aromatischer als ein ylidischer Heterocyclus ist.

Für die Erwartung, daß die Elektronendichte des Phosphorins durch Komplexbildung herabgesetzt wird, gibt es aus den ^{13}C -Daten keine eindeutigen Anhaltspunkte. Im Falle einer Elektronendichteverminderung sollte man für die Ringsubstituenten Entschirmung erwarten. Für ein Methoxy-Kohlenstoffatom beobachtet man auch entsprechenden Tieffeldshift, doch für die Substituentenkohlenstoffatome die direkt am Phosphorin 22 gebunden sind, beobachtet man Hochfeldverschiebung.

7.2.1.3. IR-Spektren

Bei IR-spektroskopischen Untersuchungen der CO-Banden an Metallcarbonylkomplexen mit π -gebundenen Benzolderivaten^{51,52)} findet man eine Beziehung zwischen den CO-Frequen-

enzen und den elektronischen Einflüssen von Substituenten an den Arenliganden. Mit steigendem Elektronendruck der Substituenten beobachtet man Absinken der CO-Frequenzen. Die Erklärung dafür findet man - ähnlich wie bei den ^{13}C -Carbonylresonanzen - in der Metall-Carbonyl-Rückbindung. Vom Arenligand wird Elektronendichte über das Metall in die antibindenden MO's der Carbonylgruppe gegeben, was eine Bindungsschwächung und damit eine Verkleinerung der Kraftkonstante der C-O-Bindung hervorruft. Je mehr Elektronendichte vom Arenliganden abgegeben werden kann, desto langwelliger absorbieren die Carbonylgruppen.

Von allen Metallcarbonylkomplexen der λ^5 -Phosphorine sind IR-Aufnahmen angefertigt worden. Einige Komplexe sollen mit solchen aus der Benzolreihe verglichen werden. Dabei sind Triphenyl- λ^5 -Phosphorine ausgewählt worden, die am Phosphor mit -F, -OCH₃ und -NEt₂ substituiert sind. Es wird jeweils die symmetrische A₁-Schwingung betrachtet, die den als KBr-Preßlinge gefahrenen Spektren entnommen werden.

Verbindung	A ₁	E ₁	
<u>33</u>	1985	1925	1890
C ₆ H ₅ -CO ₂ ·CH ₃ ·Cr(CO) ₃	1978	1898	
C ₆ H ₆ ·Cr(CO) ₃	1971	1874	1860
C ₆ H ₅ -OCH ₃ ·Cr(CO) ₃	1963	1873	
C ₆ H ₅ -N(CH ₃) ₂ ·Cr(CO) ₃	1937	1855	1838
<u>22</u>	1935	1870	1830
<u>37</u>	1915	1842	1820
Cpylid · Cr(CO) ₃	1905	1803	

Tabelle 5

Der Vergleich der Phosphorinkomplexe untereinander zeigt von 33 über 22 zu 37 die langwellige Verschiebung wie sie nach den theoretischen Überlegungen zu erwarten war. Die Fluorsubstituenten setzen offensichtlich die Elektronendichte des Phosphorins herab, so daß eine relativ kurzwellige CO-Absorption beobachtet wird. Die Methoxy- und Diethylaminogruppen erhöhen die Elektronendichte, was langwellige Banden hervorruft. Im Vergleich zu den Benzolderivaten überrascht die starke kurzwellige Absorption der Difluorverbindung 33. Auch kann erneut eine gute Übereinstimmung mit dem Dimethylanilinkomplex festgestellt werden. Der Ylidkomplex sollte eine relativ langwellige A_1 -Schwingung zeigen, was auch gefunden wird.

Die bei den CO-Resonanzen der ^{13}C -Spektren gefundenen Erscheinungen lassen sich auch bei den IR-Aufnahmen erkennen. Beim Wechsel von elektronenärmeren (acceptorischen Substituenten) zu elektronenreicheren (donatorische Substituenten) Systemen beobachtet man langwellige Verschiebung der Banden. Sind die 6 π -Elektronen wie beim Cpylid allerdings nur über 5 Atome verteilt, so wird sie leichter abgegeben und man beobachtet langwellige Absorption. Sie liefert im Rückschluß auf das Phosphorin erneut einen Hinweis, daß die π -Elektronen über den Phosphor konjugiert sind.

Da das IR-Spektrum des von Nöth und Deberitz hergestellten λ^3 -Phosphorinkomplexes⁶⁾ mit einer Cyclohexanlösung aufgenommen wurde, kann es nicht mit den oben tabellierten Daten verglichen werden. Von 22 wurde aber auch ein Lösungsspektrum angefertigt.

	A_1	E_1	
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	1976	1900	1870
<u>22</u>	1950	1915	1907

Tabelle 6

Die Interpretation nach obigen Überlegungen ergibt, daß das λ^3 -Phosphorin etwas weniger elektronenreich ist und der Phosphor weitgehend in die Delokalisation der π -Elektronen einbezogen sein müßte.

7.2.1.4. Röntgenstrukturanalyse

Bekannt waren bereits Röntgenstrukturaufnahmen vom Phosphorin 21⁵³⁾ und von dem π -Komplex des λ^3 -Phosphorins⁷⁾. T. Debaerdemaeker³³⁾ bestimmte die Strukturen von 22 und 35. Im Folgenden werden die Daten der Analysen gegenübergestellt und die Veränderungen diskutiert. Dabei sollten auch die geometrischen Verhältnisse die Schlußfolgerungen der ^{13}C - und IR-Spektren bezüglich der CO-Liganden widerspiegeln.

Aus den Abbildungen auf S. 21 und S. 25 geht hervor, daß die allgemeine Gestaltung beider Moleküle identisch ist. Die Phosphorinringe sind in beiden Fällen fast planar und die Orientierung der Chromtricarbonylgruppe hinsichtlich des Heterocyclus nahezu gleich. Bei der Substitution von $-\text{OCH}_3$ durch $-\text{F}$ und Phenyl durch t -Butyl werden die Abstände sowohl zwischen P und C-2/6 (1,768 Å auf 2,681 Å) als auch zwischen P und Cr (2,770 auf 2,681 Å) kleiner. Dies hat sterische wie elektronische Ursachen. Die Gruppen am Phosphor werden kleiner, die Gruppe an C-4 raumerfüllender. Außerdem sind die Fluoratome elektronegativer, wodurch die Elektronen angezogen werden und das Zentrum des π -Systems zum Phosphor hin verschoben wird. Da die $\text{Cr}(\text{CO})_3^-$ Gruppe auf diese Veränderung reagiert, kann man sie als Sonde für die Lage des π -Systemzentrums ansehen. Die bei den IR-Spektren gemachte Feststellung, daß durch abnehmende Rückbindung vom Chrom zum CO-Liganden die CO-Bindung mehr gefestigt wird, sollte in den Strukturanalysen kleinere C-O-Abstände bei 35 gegenüber 22 bedingen. Die

22

35

P -C2	1,763		1,698
C2 -C3	1,392		1,433
C3 -C4	1,504		1,421
C4 -C5	1,337		1,420
C5 -C6	1,376		1,442
C6 -P	1,773		1,692
P -O11	1,569	P -F1	1,535
P -O12	1,541	P -F2	1,560
O11-C11	1,442		-
O12-C12	1,530		-
Cr -C10	1,831		1,849
Cr -C20	1,724		1,839
Cr -C30	1,804		1,837
C10-O10	1,164		1,147
C20-O20	1,273		1,153
C30-O30	1,150		1,151
Cr -P	2,770		2,681
Cr -C2	2,298		2,286
Cr -C3	2,162		2,179
Cr -C4	2,200		2,231
Cr -C5	2,166		2,184
Cr -C6	2,312		2,254

Tabelle 7a Atomabstände (in Å) der Röntgenstrukturen auf den Seiten 21 und 25

22

35

C6 -P -C2	103,1		106,4
P -C2 -C3	120,6		117,4
C2 -C3 -C4	119,0		125,5
C3 -C4 -C5	124,7		119,8
C4 -C5 -C6	124,7		124,6
C5 -C6 -P	118,8		117,6
O11-P -O12	104,6	F1-P -F2	95,2

Tabelle 7b Bindungswinkel (in Grad) von 22 u. 35

Metallkohlenstoffabstände sollten größer werden. Dies wird tatsächlich bestätigt.

Ein Vergleich von 22 mit dem freien Phosphorin 21 zeigt auffallende Veränderungen in der geometrischen Umgebung des Phosphors. Durch Komplexierung werden die P-C(2,6)-Bindungen größer, die P-O-Bindungen dagegen kürzer. Außerdem verändern sich die Winkel dahingehend, daß sich der O-P-O-Winkel vergrößert und der C-P-C-Winkel verkleinert. Gleiche Winkelverengung (C-P-C) beobachtet man auch bei den λ^3 -Phosphorinen^{7,54,55}). Der bemerkenswerteste Unterschied zwischen λ^3 - und λ^5 -Phosphorinen ist der P-Cr-Abstand. Er beträgt bei ersteren 2,480 und bei 22 2,770 Å bzw. 2,681 Å bei 35. Dieser Unterschied hat m.E. größtenteils sterische Gründe, denn elektronisch ordnet sich der λ^3 -Komplex zwischen 22 und 35 ein. Dies erkennt man neben den CO-Frequenzen (IR) ebenfalls deutlich an den C-O-Bindungsabständen. Die mittleren Abstände betragen:

<u>35</u>	1,150 Å
λ^3 -Phosphorinkomplex	1,181 Å
<u>22</u>	1,195 Å

Tabelle 8

Leider kann ein Vergleich mit dem Cpylid-Komplex nicht gemacht werden, da eine Strukturanalyse noch nicht vorliegt. Sie wurde jedoch in Auftrag gegeben, so daß die Gegenüberstellung zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt wird.

7.2.1.5. Resümee der spektroskopischen und struktur-analytischen Betrachtungen

Die beabsichtigte elektronische Veränderung durch Komplexierung der λ^5 -Phosphorine läßt sich nicht eindeutig aus den spektroskopischen Untersuchungen erkennen. Es ist aber dennoch nicht ausgeschlossen, daß die Chromcarbonylgruppe elektronenacceptorisch wirkt, da Verbindungen wie komplexierte Benzoesäure⁵⁶⁻⁵⁸⁾ oder Anilin⁵⁶⁾ auch gleichen spektroskopischen Trent aufweisen, durch veränderte Säure- bzw. Basenstärke (im Vergleich zu den unkomplexierten Verbindungen) jedoch diesen Effekt dokumentieren.

Für die Verteilung der 6 π -Elektronen ließen sich neue Anhaltspunkte gewinnen. Die Komplexierung hat es ermöglicht, die Phosphorheterocyclen besser mit anderen 6 π -Systemen zu vergleichen, da die Chromtricarbonylgruppe eine Sonde darstellt, die die elektronische Gesamtheit der Phosphorverbindung erfaßt. Damit ließen sich Hinweise finden, daß der Phosphor keine Elektronensperre darstellt.

Die bei H.Kanter³⁴⁾ gezeigte Abfolge der "Aromatizität" der Phosphor-substituierten Phosphorine konnte bestätigt werden.

Weitere Untersuchungen, insbesondere durch ^{13}C -Spektroskopie, können helfen, die Verhältnisse noch besser kennenzulernen.

8. Reaktionen an λ^5 -Phosphorinkomplexen

Da die physikalischen Methoden die elektronischen Veränderungen nicht eindeutig klären konnten, lag es nahe, durch chemische Reaktionen Aufschluß zu erhalten. Es sind einige Reaktionen an den Arenliganden von Halbsandwichkomplexen bekannt⁵⁸⁻⁶³⁾, doch sind die Möglichkeiten wegen der oxydativen Empfindlichkeit dieser Verbindungen begrenzt. Trotzdem wurde versucht, auch an komplexierten Phosphorinen Reaktionen durchzuführen.

8.1. Versuch der Hydridabspaltung von 25

Hydridabspaltung von 4-Alkyl- λ^5 -Phosphorinen (z.B. 16, 10)^{13,64)} führt in glatter Umsetzung und nahezu quantitativer Ausbeute zu Phosphorinylkationen, die sich gut zu Folge-reaktionen eignen. Diese Reaktion sollte auch an einem entsprechenden Komplex getestet werden. Die Verbindung 24 wird unter Stickstoff in Dimethoxyethan suspendiert und mit Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Außer geringfügiger Zersetzung konnte keine Veränderung beobachtet werden, so daß 24 zurückgewonnen werden konnte.

Eine Erklärung für das Fehlschlagen der Reaktion könnte der elektronenziehende Effekt der Chromtricarbonylgruppe sein, wodurch die Polarität der C-H-Bindung der Benzylgruppe in der Weise verändert wird, daß kein Hydridion mehr abgespalten werden kann. Durch die ¹³C-NMR-Spektren kann diese Deutung gestützt werden, da das betreffende Kohlenstoffatom des Komplexes 24 eine höhere Elektronendichte (erscheint bei höherem Feld als die unkomplexierte Verbindung) aufweist. Sie erhebt jedoch keinen Anspruch auf Ausschließlichkeit, da andere Faktoren (z.B. sterische) nicht abgeschätzt werden können.

8.2. Nucleophile Substitution am Phosphor

Bei dem oben mehrmals erwähnten Effekt der Metallcarbonylgruppe sollten nucleophile Reaktionen begünstigt sein. A.Hettche²⁵⁾ und H.Kanter³⁴⁾ haben nucleophile Substitutionen bereits an λ^5 -Phosphorinen durchgeführt, so daß entsprechende Komplexe diesen Reaktionstyp ebemfalls zeigen sollten. Bei einer Versuchsdurchführung wie von H.Kanter vorgeschlagen, wurde keine Substitution von Di-alkylaminogruppen durch Methoxygruppen beobachtet. Bei diesem Versuch wurde auch keine Ausgangsverbindung zurückgewonnen. Es fielen größtenteils polare Zersetzungsprodukte an.

8.3. Reaktionen an funktionellen Gruppen der λ^5 -Phosphorinliganden

Reduktionen sollten eher an Metallcarbonylkomplexen möglich sein als Oxidationen. Da das 4-Acetamino- λ^5 -phosphorin¹⁸⁾ in einer Reduktionsreaktion aus den entsprechenden Azophosphorinen entsteht, wurde auch diese Reaktion auf die metallorganische Verbindung übertragen. Bei der Zugabe von Zink zu 31 in Acetanhydrid/Eisessig entstand in einer Reaktion von wenigen Minuten die reduzierte, umkomplexierte Verbindung 15. Sie wurde durch vergleichende Dünnschichtchromatographie identifiziert.

Das chemische Verhalten der Phosphorinkomplexe sollte trotz dieser Fehlversuche weiter untersucht werden und wird deshalb Gegenstand weiterer Forschung sein.

9. Zusammenfassung

- 9.1. Zur Darstellung von 4-Arylazo- λ^5 -phosphorinen erwies sich das relativ gut zugängliche λ^5 -Phosphorinyl-phenyl-carbeniumsalz als besonders geeignet.
- 9.2. Die Arylazophosphorine können durch Reduktion mit Zink in Eisessig in die 4-Aminophosphorine überführt werden, die jedoch nur mit Schutzgruppen am Stickstoff isoliert werden können.
- 9.3. Diazotierung der Acetaminogruppe (Abrollmechanismus) zu einem λ^5 -Phosphorin-4-diazoniumsalz gelang nicht.
- 9.4. Umsetzungen des Acetamino- λ^5 -phosphorins mit Salzsäure oder Schwefelsäure führen zu cyclischen Ketophosphorinsäureestern.
- 9.5. Der Ketophosphorinsäureester, der die gleiche Oxidationsstufe wie die λ^5 -Phosphorine besitzt, kann durch Alkylierung zum 4-Methoxy- λ^5 -phosphorin "rearomatisiert" werden.
- 9.6. λ^5 -Phosphorine könnten mit Übergangsmetallcarbonylen des Chrom, Molybdäns und Wolframs in 6 π -Tricarbonylmethylmetall(0)-komplexe überführt werden. Hierbei wurde eine Reihe von Komplexen erhalten, deren Substituenten sowohl am Phosphor als auch an C-4 variiert sind.
- 9.7. Spektroskopische Untersuchungen und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen einiger Komplexe haben Hinweise geliefert, die einen Vergleich der Phosphorine mit aromatischen Verbindungen rechtfertigen.
- 9.8. Reaktionen an λ^5 -Phosphorinkomplexen konnten bisher noch nicht mit Erfolg durchgeführt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien, bestimmt. Sie wurden nicht korrigiert.

Verbrennungsanalysen wurden von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

Spektroskopische Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

^1H -NMR:	Varian S 60 T Varian XL-100-15
^{13}C -NMR:	Varian XL-100-15 Varian CFT 20
^{31}P -NMR:	Varian XL-100-15
IR:	Beckmann IR-33
UV:	Beckmann DK 2
MS:	Varian CH 7 A

Bei den NMR-Spektren sind die chemischen Verschiebungen als δ -Werte in ppm angegeben. Als Standard dienen TMS (^1H und ^{13}C), 85% H_3PO_4 (^{31}P) und CFCl_3 (^{19}F)

Die Multiplizitäten der Spin-Spin-Aufspaltung sind mit folgenden Kürzeln wiedergegeben:

(s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quartett, (sex) Sextett, (o) Oktett.

Die Massenspektren wurden bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV vermessen.

2. Reinigung der Lösungsmittel

Benzol: wurde nach Woelm Information 3 durch Filtration über eine Säule mit Al_2O_3 (bas) getrocknet.

Dimethoxyethan und Ether: wurde nach Einpressen von Na-Draht getrocknet.

Dioxan und Toluol: wurden durch Filtration über eine Säule mit Al_2O_3 (bas) vorbehandelt, dann von Na-Draht unter Stickstoff abdestilliert.

Dimethylsulfoxid: wurde unter Stickstoff destilliert.

3. Chromatographie an Kieselgel

Bei analytischen Untersuchungen wurden Dünnschichtkarten der Firma Riedel de Haen mit Fluoreszenzindikator benutzt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Woelm, Eschwege, verwendet.

Schwierige Trennprobleme wurden mit kieselgelbeschichteten Glasplatten von 20 x 40 cm gelöst. Verwendet wurde Kieselgel der Firma Merck, Darmstadt.

4. Pyryliumsalze

Alle benötigten Pyryliumsalze wurden nach den bei H.H.Pohl⁶⁴⁾ und H.Kanter³⁴⁾ beschriebenen Arbeitsvorschriften hergestellt.

5. λ^3 -Phosphorine

Die Darstellung erfolgt nach der im Arbeitskreis üblichen Methode aus den Pyryliumsalzen. Sie ist ebenfalls bei H.H.Pohl⁶⁴⁾ beschrieben.

Es wurden dargestellt:

2.4.6.-Triphenyl- λ^3 -phosphorin ⁶⁵⁾
4-Benzyl-2.6-triphenyl- λ^3 -phosphorin ⁶⁴⁾
4-tert-Butyl-2.6-diphenyl- λ^3 -phosphorin ¹⁸⁾
4-Methyl-2.6-diphenyl- λ^3 -phosphorin ¹³⁾

6. λ^5 -Phosphorine

Neue λ^5 -Phosphorine wurden ebenfalls nach den gängigen Methoden erhalten. So wurden von den 4-tert-Butyl- λ^5 -phosphorinen die Derivate mit Fluor und mit Methoxygruppen hergestellt.

6.1. 4-tert-Butyl-1.1-difluor-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 34:

Nach H.Kanter ³⁴⁾ werden 912 mg (3 mmol) des 4-tert-Butyl-2.6-diphenyl- λ^3 -phosphorins mit 624 mg (3 mmol) PCl_5 in 30 ml Benzol 45 min bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand erneut in Benzol aufgenommen und mit 970 mg (5 mmol) AgBF_4 versetzt. Nach 30 min Rühren filtriert man die Reaktionslösung über eine Kieselgelsäule (Akt. V). Aus dem Eluat wird das Benzol abgezogen und das zurückbleibende Öl mit Methanol verestert. Daraus kristallisiert hellgelbes Produkt aus.

Ausbeute: 902 mg (2,64 mmol) 88% Fp.: 86-88°C

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PF}_2$	342,35	Ber. C	73,67	H	6,18
		Gef. C	73,00	H	6,41

MS: m/e: 342 (M^+ , 41%), 327 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (s) 0,95 ppm (9H; C-CH_3)
 (m) 6,8-7,6 ppm (10H; H arom.)
 (sex) 7,68 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 46,4 Hz
 $J_{\text{F-H}}$ 8 Hz

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): protonenentkoppelt: (t) 70,98 ppm

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): (sex) 50,62 ppm

6.2. 4-tert-Butyl-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 25

Die Oxidation von λ^3 -Phosphorinen mit Quecksilber(II)acetat in Benzol und Methanol ergibt grünfluoreszierendes 5 -Phosphorin⁶⁶).

6,5 g (21 mmol) 4-tert-Butyl-2.6-diphenyl- λ^3 -phosphorin
 6,67 g (21 mmol) Quecksilber(II)-acetat
 50 ml Benzol
 50 ml Methanol

Ausbeute: 6,0 g (16,37 mmol) 78% Fp.: 120-2°C

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ 366,44 Ber. C 75,39 H 7,44
 Gef. C 75,26 H 7,36

MS: m/e: 366 (M^+ , 47%), 351 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -Aceton) (s) 1,35 ppm (9H; C-CH_3)
 (d) 3,42 ppm (6H; P-O-CH_3) $J_{\text{P-H}}$ 14 Hz
 (m) 7,1-7,9 ppm (10H; H-arom.)
 (d) 7,86 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 37 Hz

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): protonenentkoppelt: (s) 63,67 ppm

IR (KBr): 1005 cm^{-1} (P-O-C)

7. λ^5 -Phosphorinyl-(4)-aryl-carbeniumsalz

Das Phosphorinyl-carbenium-tetrafluoroborat wird nach H.H.Pohl⁴⁴⁾ aus dem entsprechenden λ^5 -Phosphorin mit Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat hergestellt.

8. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phenylazo- λ^5 -phosphorin 5

Nach einer modifizierten Vorschrift von W.Schäfer wird das Phenylazo- λ^5 -phosphorin 5 dargestellt.

5 g (12,2 mmol) λ^5 -Phosphorinyl-(4)-phenyl-carbenium-tetrafluoroborat werden in 50 ml Dimethoxyethan suspendiert mit einem Überschuß Natriumhydrogencarbonat (2 g) versetzt. Unter Rühren wird zu der auf 0°C gekühlten Suspension festes 2,4 g (12,5 mmol) Phenyl-diazonium-tetrafluoroborat und einige Tropfen Wasser zugegeben. Nach einer Stunde wird über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Bei Zugabe von Ethanol kristallisiert das orange Arylazo- λ^5 -phosphorin 5 im Kühlschrank aus.

Ausbeute: 3,9 g (9,4 mmol) 77% Fp.: 151-2°C

$C_{25}H_{23}N_2O_2P$	414,46	Ber. C 72,44	H 5,60	N 6,76
		Gef. C 72,26	H 5,68	N 6,79

1H -NMR (CCl_4): (d) 3,57 ppm (6H; P-O-CH₃) J_{P-H} 13,6 Hz
 (m) 7,0-7,9 ppm (15H; H-arom.)
 (d) 8,51 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 39,0 Hz

UV (CH_3OH): 255 nm (15 830), 395 nm (31 870), 453 nm (26 150)

IR (KBr): 1020 (P-O-C), 1570 (N=N) cm^{-1} .

9. Reduktion des Arylazo- λ^5 -phosphorins 5

Das Arylazo- λ^5 -phosphorin 5 wird in Eisessig gelöst und in Gegenwart eines Säureanhydrids mit Zinkstaub versetzt. Nach 1-stündigem kräftigen Rühren wird die gelbgrüne fluoreszierende Reaktionslösung von den anorganischen Anteilen filtriert, das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, in Benzol aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der benzolischen Phase wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl in wenig Essigester aufgenommen. Daraus kristallisieren die gelben Amino- λ^5 -phosphorine aus.

9.1. 4-Acetamino-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 12

455 mg (1.1 mmol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phenylazo- λ^5 -phosphorin 5

ca. 300 mg	Zinkstaub
50 ml	Eisessig
50 ml	Acetanhydrid

Ausbeute: 264 mg (0.7 mmol) 64% . Fp.: 143-5°C

$C_{21}H_{22}NO_3P$	367,41	Ber.	C 68,65	H 6,04	N 3,81
		Gef.	C 67,36	H 6,00	N 3,83

1H -NMR	(C_6D_6)	(s)	1,87 ppm	(3H; CO-CH ₃)	
		(d)	3,03 ppm	(6H; P-O-CH ₃)	J_{P-H} 14,0 Hz
		(m)	6,8-7,9 ppm	(10H; H arom.)	
		(s)	8,17 ppm	(2H; H _{3,5})	J_{P-H} 36,0 Hz

^{31}P -NMR (CDCl₃): protonenentkoppelt: (s) 63,57 ppm

UV (Cyclohexan): 236 nm (19 220), 424 (17 260)

IR (KBr): 1005 (P-O-C), 1640 (C=O), 3290 (N-H) cm^{-1} .

9.2. Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-phthalimino- λ^5 -phosphorin 13

542 mg (1,3 mmol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phenylazo-
 λ^5 -phosphorin 5

350 mg (Überschuß) Zinkstaub

50 ml Eisessig

880 mg Phthalsäureanhydrid

Ausbeute: 178 mg (0,39 mmol) 30% Fp.: 175-9°C

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{P}$	455,5	Ber. C 71,20	H 4,87	N 3,08
		Gef. C 71,18	H 4,61	N 3,00

MS: m/e: 455 (M^+ , 100%), 362 (27%)

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -Aceton) (d) 3,48 ppm (6H; P-O- CH_3) $J_{\text{P-H}}$ 14 Hz
(m) 7,0-7,8 ppm (10H; H-arom.)
(d) 7,70 ppm (2H; $\text{H}_{3.5}$) $J_{\text{P-H}}$ 37 Hz
(s) 7,88 ppm (4H; H-arom.)

IR (KBr): 1025 (P-O-C), 1725 (C=O) cm^{-1} .

10. Umsetzungen von 12 mit Mineralsäuren

10.1. Reaktion von 12 mit Salzsäure

Zu 30 ml einer ethanolischen Lösung von 367 mg (1 mmol) 4-Acetamino- λ^5 -phosphorin wird 4 ml konz. Salzsäure gegeben und 8-10 Std. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, mit Benzol versetzt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen

Phase wird das Solvenz erneut abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Petrolether versetzt. Die anfallenden Kristalle werden mit sehr wenig Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 205 mg (0,66 mmol) 66% Fp.: 111-3°C

$C_{18}H_{17}PO_3$	312,31	Ber. C 69,23	H 5,49
		Gef. C 69,04	H 5,41

MS: S. 10 und S. 11

1H -NMR (d-Aceton): Isomerengemisch; keine sichere Zuordnung möglich

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): zwei Enantiomerenpaare: 30,2 ppm;
31,7 ppm

IR (KBr): 1060 (P-O-C), 1230 (P=O), 1680 (C=O) cm^{-1} .

10.2. Reaktion von 12 mit Schwefelsäure

Zu 30 ml einer ethanolischen Lösung von 367 mg (1 mmol) 4-Acetamino- λ^5 -phosphorin 5 wird 4 ml konz. Schwefelsäure gegeben und 2 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird weitgehend abgezogen und die benzolische Reaktionslösung mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Benzol wieder abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Petrolether versetzt. Im Kühlschrank kristallisiert das Produkt 14 aus.

Ausbeute: 157,8 mg (0,51 mmol) 50,9%

11. Oxidation von 18 mit Selendioxid

100 mg (0,3 mmol) des Ketophosphinsäureesters 18 wird mit etwa 6-fachem Überschuß an Selendioxid 8 h in Ethanol am Rückfluß erhitzt. Man filtriert, dampft das Lösungsmittel ein und versetzt mit Petrolether, wobei 14 auskristallisiert.

Ausbeute: 42 mg (0,13 mmol) 42%

12. Alkylierung von 18

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern wird unter Inertgas 320 mg (8 mmol) NaOH in 10 ml entgastem, trockenem Dimethylsulfoxid (DMSO) vorgelegt. Dazu wird 312 mg (1 mmol) des Ketophosphinsäureesters 18 in 10 ml DMSO gegeben. Aus dem zweiten Tropftrichter läßt man, sobald die Lösung tiefblau ist, 504 mg (4 mmol) sauerstoff-freies, trockenes Dimethylsulfat zufließen. Zu der Reaktionslösung gibt man nach 30 min Rühren 100 ml Benzol und wäscht mehrmals mit Wasser. Das Einengen der getrockneten benzolischen Lösung ergibt ein gelbes Öl, welches durch Chromatographie an Kieselgelplatten mit einem Ether/Petrol-ethergemisch (1:2) gereinigt wird.

Ausbeute: 48 mg (0,14 mmol) 14% Öl

$C_{20}H_{21}O_3P$	340,36	Ber.	C 70,58	H 6,22
		Gef.	Es konnte noch keine korrekte Analyse erhalten werden.	

MS: m/e: 340 (M^+ , 60%) 325 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (d) 3,37 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14 Hz
(s) 3,67 ppm (3H; OCH)
(m) 7,0-7,6 ppm (10H; arom.)
(d) 7,65 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 36 Hz.

13. Darstellung der Tricarbonyl-metall(0)- λ^5 -phosphorin-Komplexe

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der λ^5 -Phosphorin-Komplexe

Methode 1:

Unter Schutzgas und in ausgeheizten Glasgeräten werden die λ^5 -Phosphorine mit einem 2-fachen Überschuß der Metall-hexacarbonylen in absolutem stickstoffgesättigtem Toluol 12-14 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit einer Glasfritte (D3) filtriert. Die orange Lösung wird eingengt und in einem Laufmittelgemisch aus Petrolether und Aceton (2:1) auf eine Kieselgelsäule (Akt. III) gegeben. Vorlaufendes Ausgangsphosphorin wird abgetrennt und die orange Zone aufgefangen. Nach dem Abziehen des Laufmittels wird das Öl in Ethanol aufgenommen, woraus die kristallinen Komplexe im Kühlschrank ausfallen.

Nach dieser Methode wurden aus 21 die Komplexe mit den Übergangsmetallen Chrom, Molybdän und Wolfram erhalten.

Methode 2:

Unter Schutzgas und in einem ausgeheizten Stickstoffkolben wird Tris-(acetonitril)-chrom(0)-tricarbonyl⁶⁷⁾ eingewogen (2-3-facher Überschuß). Dazu wird das Phosphorin in absolu-

tem, stickstoffgesättigtem Dioxan gelöst, gegeben und es wird 3-5 h am Rückfluß erhitzt. Dann arbeitet man wie bei Methode 1 auf.

Nach dieser Methode werden alle Chromtricarbonyl- λ^5 -phosphorin-Komplexe hergestellt. Die chromatographische Aufarbeitung der Komplexe 31, 37, 38 und 39 geschah an präparativen Dünnschichtplatten.

13.1. (1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) 22

579 mg	(1,5 mmol)	1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin <u>21</u>
660 mg	(3 mmol)	Hexacarbonylchrom
50 ml		Toluol

Ausbeute: 260 mg (0,5 mmol) 33% Fp.: 193-6°C Zers.

$C_{28}H_{23}PO_5Cr$	522,4	Ber. C 64,37 H 4,44
		Gef. C 64,31 H 4,41

1H -NMR (d_6 -Aceton):

(d) 3,6 ppm	(3H; P-O-CH ₃)	J_{P-H} 14,0 Hz
(d) 3,75 ppm	(3H; P-O-CH ₃)	J_{P-H} 11,0 Hz
(d) 6,35 ppm	(2H; H _{3.5})	J_{P-H} 28,0 Hz
(m) 7,2-7,9 ppm	(15H; H-arom.)	

^{13}C -NMR (d_6 -Aceton):

(d) 60,04 ppm	(C-2/6)	J_{P-C} 127,9 Hz
breitbandenkoppelt	(d) 95,47 ppm	(C-4) J_{P-C} 12,8 Hz
	(d) 103,51 ppm	(C-3/5) J_{P-C} 13,3 Hz
	127,1-139,1 ppm (C-Phenyl)	
(s) 233,03 ppm	(CO)	

^{31}P -NMR (d_6 -Aceton): protonenentkoppelt: (s) 34,79 ppm

IR (KBr): 1025, 1075 cm^{-1} (P-O-C), 1830, 1870, 1935 cm^{-1} (CO)

13.2. (1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)-tri-carbonyl-molybdän(0) 27

502 mg (1,3 mmol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin 21

686 mg (2.6 mmol) Hexacarbonylmolybdän

50 ml Toluol

Ausbeute: 44,2 mg (0,08 mmol) 6% Fp.: 197-203°C

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{PO}_5\text{MO}$ 566,4 Ber. C 59,38 H 4,09
Gef. C 59,43 H 4,10

^1H -NMR (d_6 -Aceton): (d) 3,75 ppm (3H; P-O- CH_3) $J_{\text{P-H}}$ 9,5 Hz
(d) 3,78 ppm (3H; P-O- CH_3) $J_{\text{P-H}}$ 13,5 Hz
(d) 6,72 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 26,3 Hz
(m) 7,3-7,2 ppm (15H; H-arom.)

IR (KBr): 1025, 1075 cm^{-1} (P-O-C), 1830, 1870, 1940 cm^{-1} (CO).

13.3. (1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)-tri-carbonyl-wolfram(0) 28

425 mg (1.1 mmol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin 21

774 mg (2.2 mmol) Hexacarbonylwolfram

50 ml Toluol

Ausbeute: 50.4 mg (0,08 mmol) 7% Fp.: 213°C Zers.

$C_{28}H_{23}PO_5W$ 654,3 Ber. C 51,40 H 3,54
Gef. C 51,39 H 3,48

1H -NMR (d_6 -Aceton): (d) 3,74 ppm (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 12,3 Hz
(d) 3,85 ppm (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 14,8 Hz
(d) 6,50 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 23,2 Hz
(m) 7,3-7,8 ppm (15H; H-arom.)

IR (KBr): 1025, 1075 cm⁻¹ (P-O-C), 1825, 1865, 1935 cm⁻¹ (CO).

13.4. (1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)-tri-
carbonyl-chrom(0) 22

926 mg (2,4 mmol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5 -
phosphorin 21
1,305 g (5,0 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)
70 ml Dioxan

Ausbeute: 651 mg (1,25 mmol) 52%

13.5. (1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)-
tricarbonyl-chrom(0) 23

324 mg (1 mmol) 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl- λ^5 -phos-
phorin 6
648 mg (2,5 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)
50 ml Dioxan

Ausbeute: 285 mg (0,62 mmol) 62% Fp.: 190-3°C

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) breitbandentkoppelt
 (s) 42,15 ppm ($-\text{CH}_2-$)
 (d) 60,48 ppm (C-2/-6) $J_{\text{P-C}}$ 127,0 Hz
 (d) 96,02 ppm (C-4) $J_{\text{P-C}}$ 13,4 Hz
 (d) 104,72 ppm (C-3/-5) $J_{\text{P-C}}$ 13,5 Hz
 127,19-141,09 ppm (C-Phenyl)
 (s) 234,21 ppm (CO)

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_6 -Aceton): protonenentkoppelt: (s) 35,07 ppm

IR (KBr): 1030, 1075 cm^{-1} (P-O-C), 1840, 1870, 1945 cm^{-1} (CO).

13.7. (4-tert-Butyl-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)-tricarboxyl-chrom(0) 26

586 mg (1,6 mmol) 4-tert-Butyl-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 25

881 mg (3,4 mmol) Tri-(acetonitril)-tricarboxyl-chrom(0)

70 ml Dioxan

Ausbeute: 466 mg (0,93 mmol) 58% Fp.: 185-9°C Zers.

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{PCr}$ 502,5 Ber. C 62,14 H 5,41
 Gef. C 61,41 H 5,36

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -Aceton) (s) 1,46 ppm (9H; C- CH_3)
 (d) 3,64 ppm (3H; P-O- CH_3) $J_{\text{P-H}}$ 14,0 Hz
 (d) 3,77 ppm (3H; P-O- CH_3) $J_{\text{P-H}}$ 11,0 Hz
 (d) 6,20 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 28,0 Hz
 (m) 7,3-7,9 ppm (10H; H-arom.)

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_6 -Aceton): protonenentkoppelt: (s) 35,51 ppm

IR (KBr): 1020, 1060 cm^{-1} (P-O-C), 1825, 1840, 1915 cm^{-1} (CO).

13.8. (4-Acetamino-1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) 29

294 mg (0,8 mmol) 4-Acetamino-1.1-diphenyl-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 12
 518 mg (2 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)
 30 ml Dioxan

Ausbeute: 157 mg (0,43 mmol) 39% Fp.: - Zers.

$C_{24}H_{22}NO_6PCr$ 503,42 Ber. C 57,26 H 4,41 N 2,78
 Gef. C 50,04 H 4,14 N 2,43

1H -NMR (d_6 -Aceton) (s) 2,08 ppm (3H; CO-CH₃)
 (d) 3,63 ppm (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 14,0 Hz
 (d) 3,71 ppm (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 11,0 Hz
 (d) 6,37 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 28,0 Hz
 (m) 7,1-7,6 ppm (10H; H-arom.)
 (s) 8,85 ppm (1H; N-H)

IR (KBr): 1030, 1070 cm⁻¹ (P-O-C), 1850, 1870, 1937 cm⁻¹ (CO).

13.9. (1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phthalimino- λ^5 -phosphorin)-tricarbonyl-chrom(0) 30

227 mg (0,5 mmol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-phthalimino- λ^5 -phosphorin 13
 310 mg (1,2 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)
 30 ml Dioxan

Ausbeute: 163 mg (0,28 mmol) 55% Fp.: 150-5°C Zers.

$C_{30}H_{22}NO_7PCr$ 591,5 Ber. C 60,92 H 3,75 N 2,37
Gef. C 60,90 H 3,70 N 2,42

1H -NMR (d_6 -Aceton) (d) 3,70 (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 14,0 Hz
(d) 3,76 (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 11,0 Hz
(d) 6,28 (2H; H_{3,5}) J_{P-H} 27,0 Hz
(m) 7,2-7,6 (10H; H-arom.)
(s) 7,88 (4H; H-arom.)

^{31}P -NMR (d_6 -Aceton) protonenentkoppelt: (s) 34,26 ppm

IR (KBr): 1715 cm^{-1} (C=O), 1850, 1870, 1942 cm^{-1} (CO).

13.10. (1.1-Dimethoxy-4-phenylazo-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)-tricarboxyl-chrom(0) 31

848 mg (2,05 mmol) 1.1-Dimethoxy-4-phenylazo-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 5

1,035 g (4 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarboxyl-chrom

80 ml Dioxan

Bei der Chromatographie an Kieselgelplatten hat 31 einen R_f -Wert von ca. 0,5 und wird als weinrote Zone erkannt.

Ausbeute: 124 mg (0,23 mmol) 11% Fp.: - Zers.

$C_{28}H_{23}N_2O_5PCr$ 550,4 Ber. C 60,70 H 4,24 N 5,02
Gef. C 61,09 H 4,21 N 5,09

1H -NMR (d_6 -Aceton): (d) 3,76 ppm (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 14,5 Hz
(d) 3,87 ppm (3H; P-O-CH₃) J_{P-H} 11,0 Hz
(d) 7,13 ppm (2H; H_{3,5}) J_{P-H} 30,0 Hz
(m) 7,5-8,3 ppm (15H; H-arom.)

IR (KBr): 1037, 1072 cm^{-1} (P-O-C), 1854, 1888, 1948 cm^{-1} (CO).

13.11. (1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)-tricar-
bonyl-chrom(0) 33

720 mg (2 mmol) 1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phospho-
rin 32

1,036 mg (4 mmol) Tri-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)

30 ml Dioxan

Ausbeute: 528 mg (1,06 mmol) 53% Fp.: 152-6°C Zers.

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_3\text{PCr}$ 498,4 Ber. C 62,66 H 3,43
Gef. C 62,49 H 3,36

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -Aceton): (o) 6,92 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 35,0 Hz
 $J_{\text{F-H}}$ 6,0 Hz
 $J_{\text{F-H}}$ 2,0 Hz
(m) 7,2-8,1 ppm (15H; H-arom.)

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_6 -Aceton): protonenentkoppelt: (q) 35,65
 $J_{\text{P-F}}$ 1352 Hz
 $J_{\text{P-F}}$ 954 Hz

$^{19}\text{F-NMR}$ (d_6 -Aceton): -2,93 $J_{\text{P-F}}$ 1344 Hz
-107,96 $J_{\text{P-F}}$ 948 Hz

IR (KBr): 1890, 1925, 1985 cm^{-1} (CO).

13.12. (4-tert-Butyl-1.1-difluor-2.6-diphenyl- λ^5 -phos-
phorin)-tricarbonyl-chrom(0) 35

511 mg (1,5 mmol) 4-tert-Butyl-1.1-difluor-2.6-diphenyl-
 λ^5 -phosphorin 34

1,05 g (3,5 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)
30 ml Dioxan

Ausbeute: 323 mg (0,68 mmol) 45% Fp.: 123-5°C

$C_{24}H_{21}F_2O_3^pCr$ 478,4 Ber. C 60,25 H 4,53
Gef. C 60,31 H 4,48

1H -NMR (d_6 -Aceton) (s) 1,52 ppm (9H; C-CH₃)
(o) 6,48 ppm (2H; H_{3,5}) J_{P-H} 36,0 Hz
 J_{F-H} 6,0 Hz
 J_{F-H} 2,0 Hz
(m) 7,5-7,9 ppm (10H; H-arom.)

^{31}P -NMR (d_6 -Aceton): protonenentkoppelt: (q) 35,46
 J_{P-F} 1346 Hz
 J_{P-F} 954 Hz

^{19}F -NMR (d_6 -Aceton): -2,32 ppm J_{P-F} 1346 Hz
-109,20 ppm J_{P-F} 955 Hz

IR (KBr): 1860, 1885, 1960 cm^{-1} (CO).

13.13. Umsetzung des 1.1-Bis-(diethylamino)-2.4.6-tri-phenyl- λ^5 -phosphorins 36 mit Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)

1,31 g (2,8 mmol) 1.1-Bis-(diethylamino)-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin 36

1,85 g (7,2 mmol) Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-chrom(0)
80 ml Dioxan

Bei der Chromatographie an Kieselgelplatten werden neben der Ausgangsverbindugn drei orange Produkte festgestellt.

a) [1.1-Bis-(diethylamino)-2.4.6-triphenyl- λ^5 -phosphorin]-
tricarboxyl-chrom(0) 37

Ausbeute: 575 mg (0,952 mmol) 34% Fp.: 195-9°C Zers.

$C_{34}H_{37}N_2O_3PCr$ 604,7 Ber. C 67,54 H 6,17 N 4,63
Gef. C 67,27 H 6,15 N 4,70

1H -NMR (d_6 -Aceton) (t) 0,42 ppm (3H; $-C-CH_3$) J_{H-H} 7,0 Hz
(t) 1,17 ppm (3H; $-C-CH_3$) J_{H-H} 7,0 Hz
(m) 2,8-3,7 ppm (4H; $O-CH_2-$)
(d) 5,97 ppm (2H; $H_{3.5}$) J_{P-H} 22,0 Hz
(m) 7,1-7,9 ppm (15H; H-arom.)

IR (KBr): 1013, 1031 cm^{-1} (P-N-C), 1833, 1852, 1927 cm^{-1} (CO).

b) [1.1-Bis-(diethylamino)-2.6-diphenyl-4-(tricarboxyl-
chrom(0)-phenyl)- λ^5 -phosphorin]-tricarboxyl-chrom(0) 38

Ausbeute: 166 mg (0,22 mmol) 8% Fp.: 113-7°C Zers.

$C_{37}H_{37}N_2O_6PCr$ 740,7 Ber. C 59,99 H 5,04 N 3,78
Gef. C 59,95 H 5,09 N 3,85

1H -NMR (d_6 -Aceton) (t) 0,42 (3H; $-C-CH_3$) J_{H-H} 7,0 Hz
(t) 1,22 (3H; $-C-CH_3$) J_{H-H} 7,0 Hz
(m) 2,8-3,7 (4H; $O-CH_2-$)
(m) 5,5-6,0 (5H; H-arom.)
(d) 6,06 (2H; $H_{3.5}$) J_{P-H} 22,0 Hz
(m) 7,1-7,8 (10H; H-arom.)

IR (KBr): 1019, 1035 cm^{-1} (P-N-C), 1820-1960 cm^{-1} (CO).

c) [1.1-Bis-(diethylamino)-2.4-diphenyl-6-(tricarbonyl)-chrom(0)-phenyl- λ^5 -phosphorin]-tricarbonyl-chrom(0) 39

Ausbeute: 192,6 mg (0,26 mmol) 9% Fp.: 115-8°C

$C_{37}H_{37}N_2O_6PCr$ 740,7 Ber. C 59,99 H 5,04 N 3,78
Gef. C 60,13 H 5,07 N 3,68

1H -NMR (d_6 -Aceton): (t) 0,67 ppm (3H; -C-CH₃) J_{H-H} 7,1 Hz
(t) 1,20 ppm (3H; -C-CH₃) J_{H-H} 7,1 Hz
(m) 3,1-3,6 ppm (4H; O-CH₂-)
(m) 5,5-6,2 ppm (5H; H-arom.)
(q) 6,15 ppm (1H; H₃ od. H₅)
 J_{P-H} 21,0 Hz
 J_{H-H} 2,0 Hz
(q) 6,50 ppm (1H; H₃ od. H₅)
 J_{P-H} 22,0 Hz
 J_{H-H} 2,0 Hz
(m) 7,2-7,9 ppm (10H; H-arom.)

IR (KBr): 1025, 1040 cm^{-1} (P-N-C), 1840-1980 cm^{-1} (CO).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) G.Märkl: Angew.Chem. 78, 907 (1966).
- 2) A.Schweig, H.Oehling: Tetrahedron Letters 56, 4941 (1970).
- 3) J.C.Bart, J.J.Daly: Angew.Chem. 80, 843 (1968).
- 4) W.Fischer, E.Hellner, A.Chatzydakis, K.Dimroth: Tetrahedron Letters 59, 6227 (1968).
- 5) A.J.Ashe III: J.Amer.Chem.Soc. 93, 3293 (1971).
- 6) H.Nöth, J.Deberitz: Chem.Ber. 103, 2541 (1970).
- 7) H.Vahrenkamp, H.Nöth: Chem.Ber. 105, 1148 (1972).
- 8) E.O.Fischer, K.Oefele: Chem.Ber. 93, 1156 (1960).
- 9) E.O.Fischer, K.Oefele: Chem.Ber. 91, 2395 (1958).
- 10) R.Burton, M.L.H.Green, E.W.Abel, G.Wilkinson: Chem.Ind. 1958, 1592.
- 11) F.Matey: Tetrahedron Letters 46, 4155 (1976).
- 12) W.Schäfer, K.Dimroth: Angew.Chem. 85, 815 (1973).
- 13) W.Schäfer: Dissertation Marburg (1972).
- 14) E.Ziegler, G.Snatzke: Monatshefte 84, 278 (1953).
- 15) M.Stiles, A.Sisti: J.Org.Chem. 25, 1691 (1960).
- 16) A.Sisti, J.Burgmaser, M.Fudim: J.Org.Chem. 27, 279 (1962).
- 17) A.Sisti: Org.Synthesis Coll. Vol. 5, 46.
- 18) M.Lückoff: Diplomarbeit Marburg (1974).
- 19) O.Schaffer: unveröffentlicht.
- 20) Houben-Weyl Bd. 11/1, S. 522.
- 21) T.Debaerdemaeker: unveröffentlicht.
- 22) Houben-Weyl Bd. 10/3, S. 67.
- 23) R.Huisgen: Liebigs Ann. Chem. 573, 163 (1951).
- 24) H.H.Pohl, K.Dimroth: Angew.Chem. 87, 135 (1975).
- 25) A.Hettche: Dissertation Marburg (1971).
- 26) K.Dimroth: persönliche Mitteilung.
- 27) M.Pailer, P.Berthalter: Monatshefte 99, 103 (1968).
- 28) R.G.Gillis: Tetrahedron Letters 12, 1413 (1968).
- 29) M.F.Semmelhack, H.T.Hall, M.Yoshifuji: J.Amer.Chem.Soc. 98, 6387 (1976).

- 30) W.E.Silverthron: Adv. Organometal. Chem. 13, 47 (1975).
- 31) G.M.Bodner, L.J.Todd: Inorg.Chem. 13, 360 (1974).
- 32) M.Lückoff, K.Dimroth: Angew.Chem. 88, 543 (1976).
- 33) T.Debaerdemaeker: Angew.Chem. 88, 544 (1976).
- 34) H.Kanter: Dissertation Marburg (1973).
- 35) H.Kanter, K.Dimroth: Chem.Ber. 110, 395 (1977).
- 36) A.D.Buckingham: Can.J.Chem. 38, 300 (1960).
- 37) R.R.Fraser: Can.J.Chem. 38, 2226 (1960).
- 38) G.Fraenkel, R.E.Carter, A.McLachlan, J.H.Richards: J.Amer.Chem.Soc. 82, 5846 (1960).
- 39) F.A.Cotton, G.Wilkinson: Anorganische Chemie, S. 774, Verlag Chemie.
- 40) G.C.Levy, G.L.Nelson: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience (1972).
- 41) E.D.Becker, T.C.Farrar: Science 179, 361 (1972).
- 42) W.Bremser, H.D.W.Hill, R.Freeman: Messtechnik 79, 14 (1971).
- 43) O.A.Gansow, A.R.Burke, G.N.LaMar: J.Chem.Soc.Chem. Commun. 1972, 456.
- 44) O.A.Gansow, A.R.Burke, W.D.Vernon: J.Amer.Chem.Soc. 94, 2550 (1972).
- 45) R.Freeman, K.G.R.Pachler, G.N.LaMar: J.Chem.Phys. 55, 4586 (1971).
- 46) H.J.Jakobson, T.Bundgaard, K.Dimroth, H.H.Pohl: Tetrahedron Letters 36, 3179 (1974).
- 47) G.M.Bodner, L.J.Todd: Inorg.Chem. 13, 1335 (1974).
- 48) M.Karplus, J.A.Pople: J.Chem.Phys. 38, 2803 (1963).
- 49) G.C.Levy: Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy II, Wiley-Interscience, New York (1976).
- 50) Z.-I.Yoshida, S.Yoneda, Y.Murata: J.Org.Chem. 38, 3537 (1973).
- 51) D.A.Brown, J.R.Raju: J.Chem.Soc. A 1966, 1617.
- 52) R.D.Fischer: Chem.Ber. 93, 165 (1960).
- 53) U.Thewalt: Angew.Chem. 81, 783 (1969).
- 54) J.L.Bart, J.J.Daly: Angew.Chem. 80, 843 (1968).
- 55) W.Fischer, E.Hellner, A.Chatzidakis, K.Dimroth: Tetrahedron Letters 59, 6227 (1968).

- 56) E.O.Fischer, H.Essler, W.Frohlich, J.P.Mortensen, W.Semmlinger: Chem.Ber. 91, 2763 (1958).
- 57) M.Ashraf, W.R.Jackson: J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 103 (1972).
- 58) B.Nicholls, M.C.Whiting: J.Chem.Soc. 551 (1959).
- 59) M.Ashraf: Can.J.Chem. 50, 118 (1972).
- 60) D.N.Kursanov, V.N.Setkina, B.G.Gribov: J.Organometal.Chem. 37, C 35 (1972).
- 61) M.F.Semmelhack, H.T.Hall: J.Amer.Chem.Soc. 96, 7092 (1974).
- 62) M.D.Rausch, G.A.Moser, E.J.Zaiko, A.L.Lipman: J.Organometal.Chem. 23, 185 (1970).
- 63) G.Drefahl, H.-H.Hörhold, K.Kühne: Chem.Ber. 98, 1826 (1965).
- 64) H.H.Pohl: Dissertation Marburg (1974).
- 65) G.Märkl, F.Lieb, A.Merz: Angew.Chem. 79, 947 (1967).
- 66) W.Städe: Dissertation Marburg (1968).
- 67) D.P.Tate, W.R.Knipple, J.M.Augl: Inorg.Chem. 1, 433 (1962).
- 68) A.J.Ashe, T.W.Smith: J.Amer.Chem.Soc. 98, 7861 (1976)
- 69) G.A.Gray: J.Amer.Chem.Soc. 95, 7736 (1973)
- 70) K.Dimroth, M.Lückoff: Angew.Chem. 87, 135 (1975)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Karl Dimroth

danke ich für seine wertvollen Ratschläge und
die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke
ich für die Unterstützung dieser Arbeit
durch eine Sachbeihilfe.

Für wissenschaftliche Unterstützung und hilf-
reiche Diskussionen danke ich auch

Herrn Dr. L. Weber

Herrn Dr. S. Berger und

Herrn Prof. Dr. G. Schmid.

Frau C. Weißkopf und Herrn H. Kaletsch danke
ich für die präparative Unterstützung.

Lebenslauf

Manfred Lückoff, geboren am 16.01.1948 in Sinn/Hessen

1954-1959 Besuch der Volksschule in Oberscheld/
Hessen

1959-1968 Besuch der Wilhelm-von Oranien-Schule
in Dillenburg/Hessen

Juni 1968 Abitur

Nov. 1968 Immatrikulation an der Philipps-Uni-
versität Marburg/Lahn

Apr. 1969 Beginn des Chemiestudiums

Apr. 1971 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Feb. 1974 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Apr. -Dez.
1974 Anfertigung der Diplomarbeit unter
Leitung von Prof.Dr.K.Dimroth

Jan. 1975 Beginn der vorliegenden Arbeit unter
Leitung von Prof.Dr.K.Dimroth

Apr.1975- Wissenschaftliche Hilfskraft im Fach-

Apr. 1976 bereich Chemie der Philipps-Universität

Seit Apr. ' Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof.
1976 Dr.K.Dimroth aus Mitteln der Deutschen
Forschungsgemeinschaft

